SIDNEY GONÇALO
(Organizador)

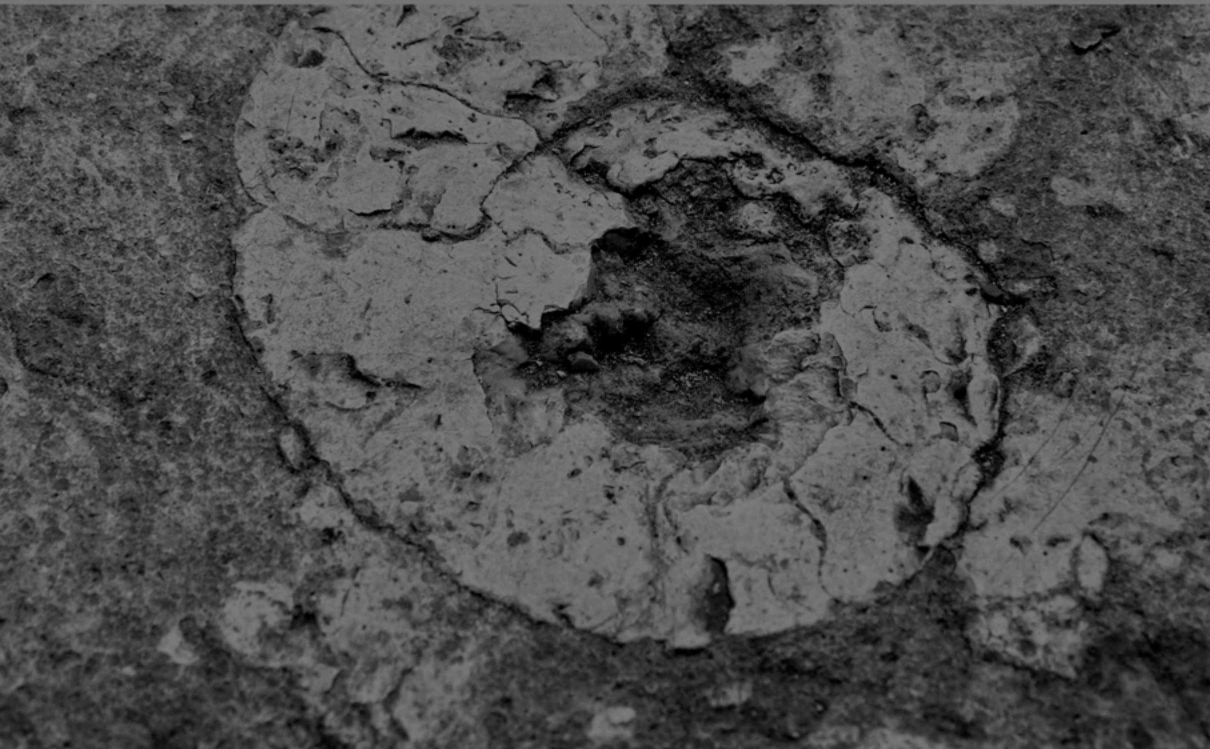
Fósseis Moleculares e Aplicações em GEOQUÍMICA ORGÂNICA



Atena
Editora
Ano 2021

SIDNEY GONÇALO
(Organizador)

Fósseis Moleculares e Aplicações em GEOQUÍMICA ORGÂNICA



Atena Editora

Ano 2021

Editora chefe
Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Editora executiva
Natalia Oliveira
Assistente editorial
Flávia Roberta Barão
Bibliotecária
Janaina Ramos
Projeto gráfico
Camila Alves de Cremo
Daphynny Pamplona
Gabriel Motomu Teshima
Luiza Alves Batista
Natália Sandrini de Azevedo
Imagens da capa
iStock
Edição de arte
Luiza Alves Batista

Diagramação: Daphynny Pamplona
Correção: Mariane Aparecida Freitas
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizador: Sidney Gonçalo de Lima

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F752 Fósseis moleculares e aplicações em geoquímica orgânica / Organizador Sidney Gonçalo de Lima. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2021.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-65-5983-815-8
DOI: https://doi.org/10.22533/at.ed.158220601

1. Fósseis moleculares. 2. Geoquímica orgânica. I. Lima, Sidney Gonçalo de (Organizador). II. Título.

CDD 561

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná – Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA E ENGENHARIAS

Atena Editora
Ano 2021

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

APRESENTAÇÃO

Fósseis Moleculares ou biomarcadores em amostras geológicas, são produtos derivados de precursores bioquímicos (biopolímeros) por processos diagenéticos (processos redox), os quais tem sido aplicado a estudos ambientais, análise forense e, em especial, na avaliação de sistemas petrolíferos. Tais compostos são alvos da Geoquímica Orgânica, tornando-se uma das ferramentas indispensável na exploração do petróleo, graças ao avanço, também, de técnicas cromatográficas de separa ão e análise.

O desenvolvimento de um estudo sistemático da composição orgânica dos sedimentos e petróleo experimentou um grande incremento nas últimas décadas. O desenvolvimento de novas técnicas analíticas instrumentais de CG-EM e CG/EM/EM compõem o fator determinante. São instrumentos que propiciam a caracterização molecular em microquantidades de misturas orgânicas altamente complexas, possibilitando contornar problemas de co-eluição e obter informações mais confiáveis sobre a identidade e quantidade dos biomarcadores.

Na presente edição denominada **"Fósseis Moleculares e Aplicações em Geoquímica Orgânica",** apresenta-se alguns estudos teóricos e práticos, desenvolvidos em diferentes instituições de ensino e pesquisa, com óleos e rochas de Bacias Sedimentares Brasileiras.

Apresenta-se uma série de 14 artigos, referentes à análise de óleos e matéria orgânica de sedimentos, com diferentes abordagens, metodologias. Há, por exemplo, trabalhos de revisão sobre biomarcadores e suas aplicações, cálculos teórico-computacionais para prever a estrutura de asfaltenos, análise de hidrocarbonetos poliaromáticos em sedimentos recentes e, ainda, alguns estudos, correlacionando biomarcadores ao paleo-ambiente deposicional, a origem da matéria orgânica (marinha, lacustre), a fonte, a biodegradação e/ou a maturidade de amostras geológicas.

Sidney Gonçalo de Lima

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

ANÁLISE DE BIOMARCADORES EM ROCHAS CRETÁCEAS DA BACIA DE SÃO LUIS

Data de aceite: 01/01/2022

Andrenilton Ferreira Silva
Universidade Federal do Piauí – UFPI, Departamento de Química
Teresina – PI
http://lattes.cnpq.br/2465958411999260

Artur Leal Carvalho Barros
Universidade Federal do Piauí – UFPI, Departamento de Química
Teresina – PI
http://lattes.cnpq.br/7318055745718661

Anita Jocelyne Marsaioli
Instituto de Química - Unicamp
http://lattes.cnpq.br/6882578512943651

Sidney Gonçalo de Lima
Universidade Federal do Piauí – UFPI, Departamento de Química
Teresina – PI
http://lattes.cnpq.br/1655930426274093

RESUMO: A Formação Codó é considerada uma das mais importantes geradoras de hidrocarbonetos da Bacia de São Luís, constituída principalmente por folhelhos negros carbonáticos. Este trabalho teve como objetivo a caracterização de amostras cretáceas correspondentes à Formação Codó – Bacia de São Luís, através de análises de biomarcadores. A partir da distribuição, valores dos parâmetros moleculares calculados e presença/abundância de biomarcadores, foi possível sugerir a baixa evolução térmica das amostras, com contribuição de matéria orgânica terrestre em um ambiente marinho anóxico com estratificação na coluna d'água.

PALAVRAS-CHAVE: Formação Codó, Cretáceo, Bacia de São Luís, Biomarcadores, Geoquímica Orgânica.

ANALYSIS OF BIOMARKERS IN CRETACEOUS ROCKS OF THE SÃO LUIS BASIN

ABSTRACT: The Codó Formation is considered one of the most important hydrocarbon generators in the São Luís Basin, consisting mainly of black carbonate shales. This work aimed to characterize Cretaceous samples corresponding to the Codó Formation – São Luís Basin through biomarker analysis. From the distribution, calculated parameter values, and presence/abundance of biomarkers, it was possible to suggest the low thermal evolution of samples with a contribution of terrestrial organic matter in an anoxic marine environment with stratification in the water column.

KEYWORDS: Codó Formation, Cretaceous, São Luís Basin, Biomarkers, Organic Matter.

1 | INTRODUÇÃO

A Bacia de São Luís está localizada no estado do Maranhão e compreende uma área de 20.000 km^2 (Figura 1) (Góes, 1995; Góes e Rossetti, 2001; ANP, 2017). É considerada uma bacia pós-riftiamento originada da atividade tectônica durante a formação do Oceano Atlântico Equatorial, após início

da separação dos continentes Africano e Sul-Americano durante os estágios Aptiano-Albiano (CERQUEIRA e MARQUES, 1985; CARVALHO e GONÇALVES, 1994; GOÉS e ROSSETTI, 2001; CARVALHO, 2007; ANP, 2017). Seu perfil estratigráfico é composto principalmente por xistos betuminosos escuros, anidrita e margas, com intercalações de arenitos esverdeados (REIS e CAPUTO, 2007).

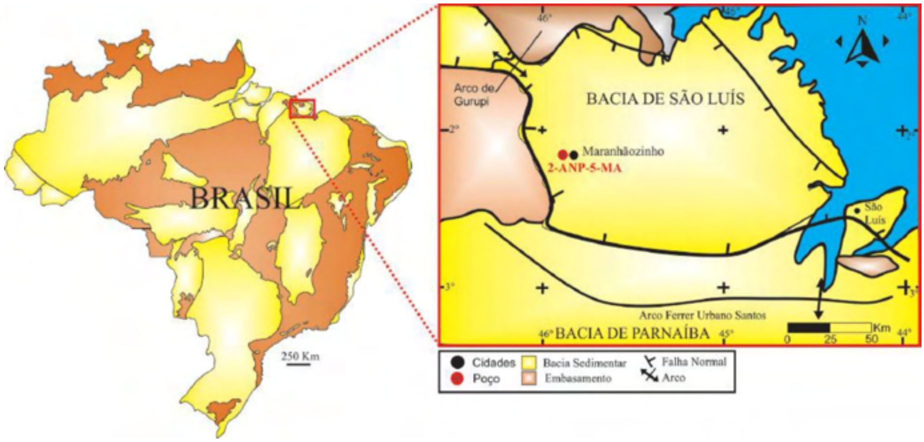


Figura 1. Localização da Bacia de São Luís e indicação da posição do poço 2-ANP-5MA. Fonte: GOZALEZ et al., 2019.

A Formação Codó foi bastante estudada entre os anos de 1979 a 1982 pela PETROMISA, uma subsidiária da PETROBRAS. Esta formação inclui folhelhos negros e betuminosos, com intercalações carbonáticas e anidritas; arenitos brancos e esverdeados. São depósitos altamente fossilíferos e considerados como depositados durante o Aptiano-Albiano (REIS e CAPUTO, 2007).

Ainda há uma incerteza quanto ao ambiente deposicional da Formação Codó, e muitos trabalhos divergem se matéria orgânica foi depositada em um ambiente marinho ou um ambiente lacustre com salinidade variável (RODRIGUES, 1995; PAZ e ROSSETTI, 2001;GOES e ROSSETTI 2001; ANTONIOLI e ARAI, 2002; ROSSETTI et al., 2004; PAZ e ROSSETTI, 2006; BAHNIUK et al., 2014; SOUSA et al., 2019).

Há uma melhor documentação a cerca da Formação Codó a partir de dados de estudos da Bacia do Parnaíba, que tem localização adjacente à Bacia do São Luís pelo sul. Rodrigues (1995), a partir de dados de biomarcadores, sugeriu a divisão desta Formação em 5 unidades quimioestratigráficas, com características deposicionais diferentes: **unidades 1** e **5** – intervalos siliciclásticos com baixo Carbono Orgânico Total (COT), condições óxicas, ambiente marinho (normal marinho a oligohalino); **unidade 2** – intercalações de calcário, marga e folhelhos com maior COT, em um ambiente aeróbio restrito, dióxico a anóxico hipersalino; **unidade 3** – com altos valores de TOC e índice de hidrogênio, na dicação

de um ambiente deposicional anóxico; e **unidade 4** – sedimentação evaporítica (anidrita, calcário e marga), baixo COT e com predomínio de matéria orgânica tipo III, sugerindo condições óxicas/dissóxicas.

Gonzalez et al. (2020) após estudo e associação de fácies, sugeriu 6 tipos de subdivisões durante a sedimentação da Formação Codó. Dois estágios similares, **1** e **3** (2630 – 2617 m e 2595,8 – 2608,45 m), possuem matéria orgânica amorfa, com ausência de indicativos marinhos e de estratuificação na coluna d'água com alta % de COT; **estágio 2** (2617 – 2608,45 m), com alta % de COT, condições redutoras e detecção de gamacerano; **estágio 4** (2595,8 – 2567m) de ambiente lacustre (palinofáceis), com contribuição marinha (estratificação na coluna d'água); **estágio 5** (2558 – 2540m) ambiente de água doce, pouco restrito, possivelmente costeira (contribuição marinha), com condições áridas e o **estágio 6** (2494 – 2472m) que corresponde a parte superior da Formação, com crescente deposição marinha.

Estes biomarcadores ou fósseis químicos, são estruturas orgânicas identificada em amostras geológicas (óleo e/ou rochas), que tem a capacidade de preservação da cadeia hidrocarbônica, podendo assim serem associados à um precursor biológico, após inúmeras transformações sofridas pela matéria orgânica ao longo da história geológica dessas amostras (óleo e/ou rochas) (TISSOT e WELTE, 1984, KILLOPS e KILLOPS, 2005, PETERS et al., 2005).

A Figura 2 apresenta exemplo de biomarcadores que são associados ao seu precursor biológico e matéria orgânica depositada. São exemplos de transformações a quebra de ligações, formação de centros quirais (epimerização), como demonstrado na Figura 3, aromatização de compostos.

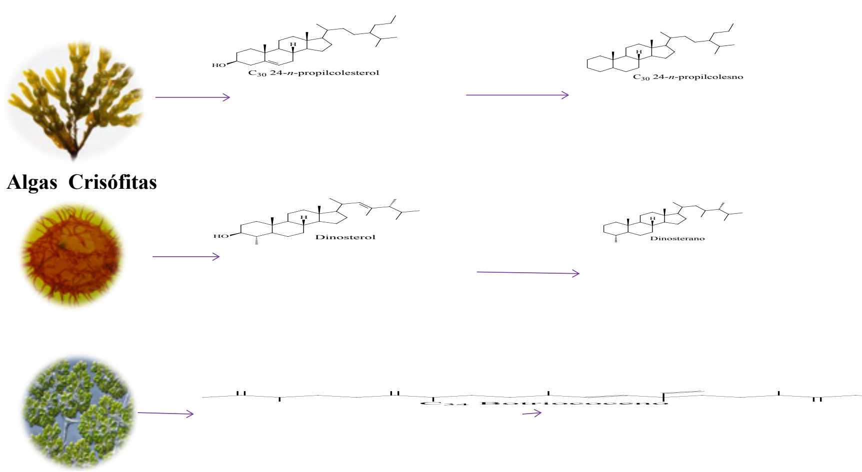


Figura 2. Biomarcadores e seus precursores biológicos. (Fonte SILVA, A. F. *et al.,* 2018).

Uma classe amplamente estudada é a dos esteranos, que passam por isomerizações em suas estruturas, principalemte no carbono C-20, transfornando os compostos de configuração biológica (20R) em uma configuração geológica (20S), que é a configuraçã mais estável. Esteranos C_{29} (5α(H),14α(H),17α(H); 20R,S) tem variação na razão 20S/(20S+20R) entre 0,0 – 0,55, com seu máximo em torno de 50-55% (SEIFERT e MOLDOWAN, 1986; FARRIMOND et al., 1998).

Os parâmetros baseados na isomerização de esteranos, como o αββ/(ααα + αββ), são usados como parâmetros de maturação. Seu valor de equilíbrio ocorre entre 0,67-0,71 (DUAN et al., 2008; PETERS et al., 2005; VOLKMAN, 1988). Com a evolução térmica ocorre um incremento na proporção dos compostos 5α(H),14β(H),17β(H) (20R, 20S), em relação aos de configuração 5α(H),14α(H),17α(H) (20R, 20S). A Figura 3 mostra uma proposta de isomerização capaz de explicar os isômeros referente às posições 5, 14 e 17. Os espectros de massas dos principais isômeros dos esteranos C_{27} são apresentados na Figura 4.

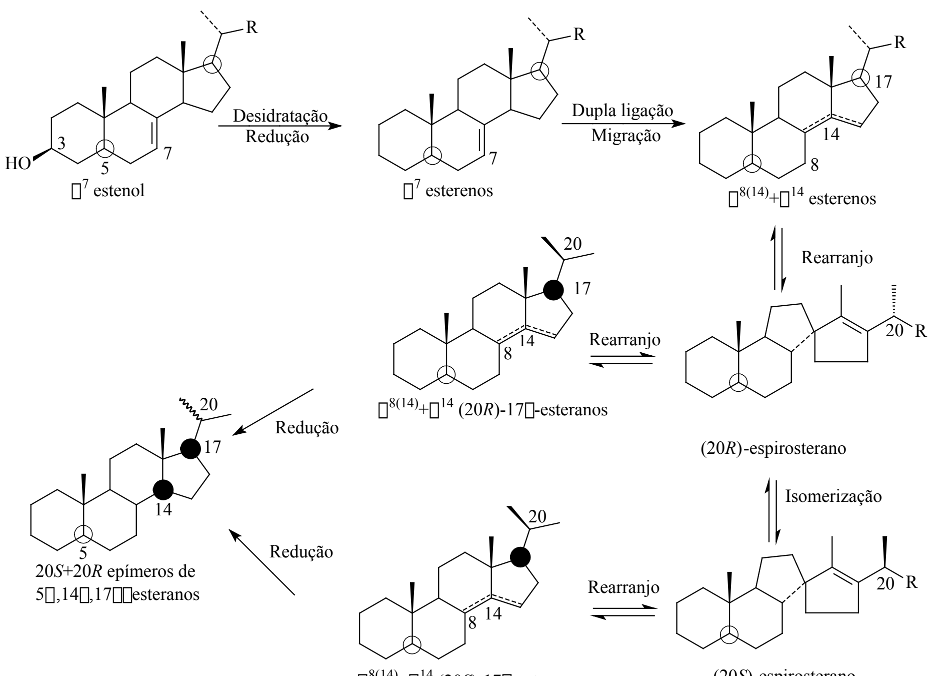


Figura 3. Possibilidades da origem dos epímeros 20S e 20R de 5α(H),14β(H),17β(H) de sedimentos imaturos. Fonte: Adaptado de KILLOPS e KILLOPS, 2005.

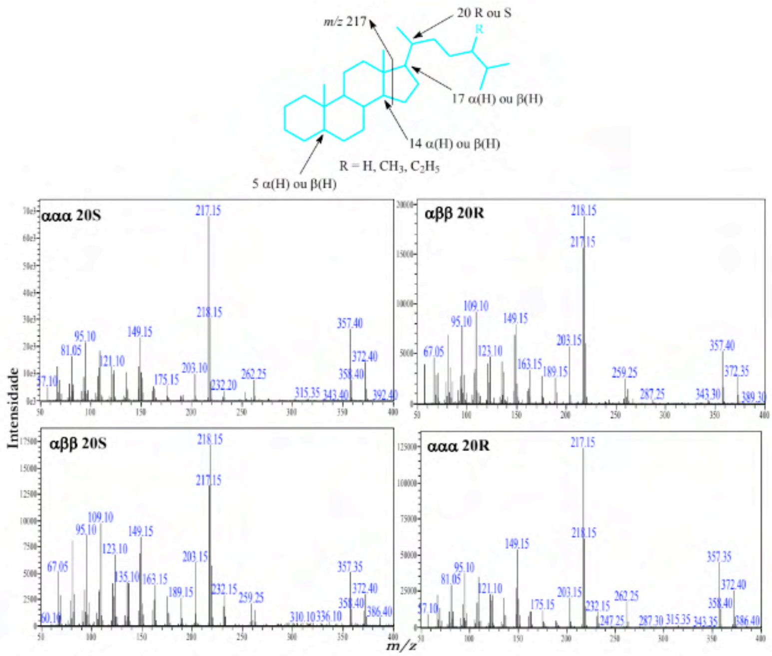


Figura 4. Espetros de massas dos principais isômeros dos esteranos C_{27}.

A partir da presença e/ou abundância relativa destes compostos, pode-se inferir as condições paleoambientais de deposição da matéria orgânica (como estratificação da coluna d`água, salinidade, anoxia na zona eufótica e ambiente deposicional).

Compostos denominados terpanos pentacíclicos (hopanos) apresentam de 27 a 35 átomos de carbono em uma estrutura naftênica, composta por quatro anéis de seis carbonos e um anel de cinco carbonos. São derivados de reações de redução e desidratação do bacterio-hopanotetrol, presente nas membranas celulares de organismos procarióticos, que ocorrem durante a diagênese, originado da ciclização de precursores do esqualeno. Espectros de massas típicos de terpanos pentacíclicos identificados em diversas amostras geológicas são apresentados na Figura 5.

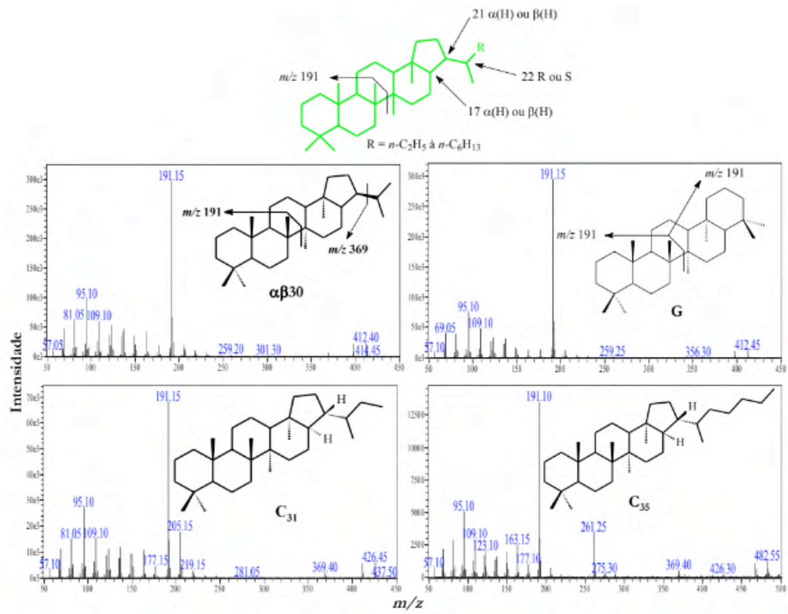


Figura 5. Espectros de massas de terpanos pentacíclicos identificados em diversas amostras de diferentes eras geológicas.

Nesse sentido, a proposta deste trabalho foi o uso de técnicas cromatográfica clássicas a fim de estudar marcadores biológicos que auxiliem no entendimento acerca do ambiente de sedimentação, as condições redox do ambiente, tipos de organismos que contribuíram para matéria orgânica depositada, de amostras da Formação Codó (Cretáceo – Bacia de São Luís).

2 | METODOLOGIA

Quatro amostras de rochas sedimentares correspondentes ao Cretáceo da Bacia de São Luís, Formação Codó, foram lavadas e pulverizadas. Em seguida, a matéria orgânica foi extraída em sistema tipo Soxhlet por 24h, com mistura de solventes (DCM: MeOH 12%). Após concentrado, o extrato foi fracionado em coluna, usando sílica como fase estacionária e eluída com hexano (100%) para fração saturada; hexano:diclorometano (8:2) para fração aromática e diclorometano:metanol (7:3) para fração polar. As frações saturadas foram analisadas via CG-EM.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

O Cromatograma de Íons Reconstituídos *m/z 85* da fração saturada das amostras são apresentados na Figura 6. A distribuição de *n*-alcanos nas amostras variou entre *n*-C_{12} e *n*-C_{38}. Em geral, os *n*-alcanos constituem a principal classe de compostos da fração

saturada e sua distribuição está associada ao tipo matéria orgânica depositada (TISSOT e WELTE, 1984).

A partir da Figura 6, RIC *m/z* 85, percebe-se uma distribuição bimodal de hidrocarbonetos (2561,8; 2563,6 e 2598,55) de baixa a alta massa molecular. A relação Pr/Fi é indicadora de ambiente redox da rocha geradora. Em condições anóxicas, o fitano que deriva principalmente da cadeia lateral da clorofila é produzido e em ambiente óxido, é gerado o pristano (Figura 6). Para as amostras estudadas, esta relação sugere ambiente anóxico (Figura 6).

Os valores de Pr/n-C_{17} e Ph/n-C_{18} tendem a decrescer com o aumento da maturidade, podendo ser usados como indicadores de biodegradação, posto que os alcanos lineares são degradados mais rapidamente que os ramificados com igual número de carbonos (PETERS, K. E. et al., 2005; WANG et al., 1998). Os valores destes parâmetros para as amostras sugerem matéria orgânica imatura (Figura 6).

Valores de CPI são medidas numéricas que representam a predominância de hidrcarbonetos com número ímpar ou par de carbonos em uma faixa específica e para o último, a contribuição de matéria orgânica de vegetais superiores (PETERS et al*.,* 2005). Estes valores são geralmente usados como parâmetros de maturidade especialmente quando derivados de vegetais superiores. Seus valores se aproximam de 1,0 com o aumento da maturidade térmica (TISSOT e WELTE, 1984; KILLOPS e KILLOPS, 2005; PETERS et al*.,* 2005).

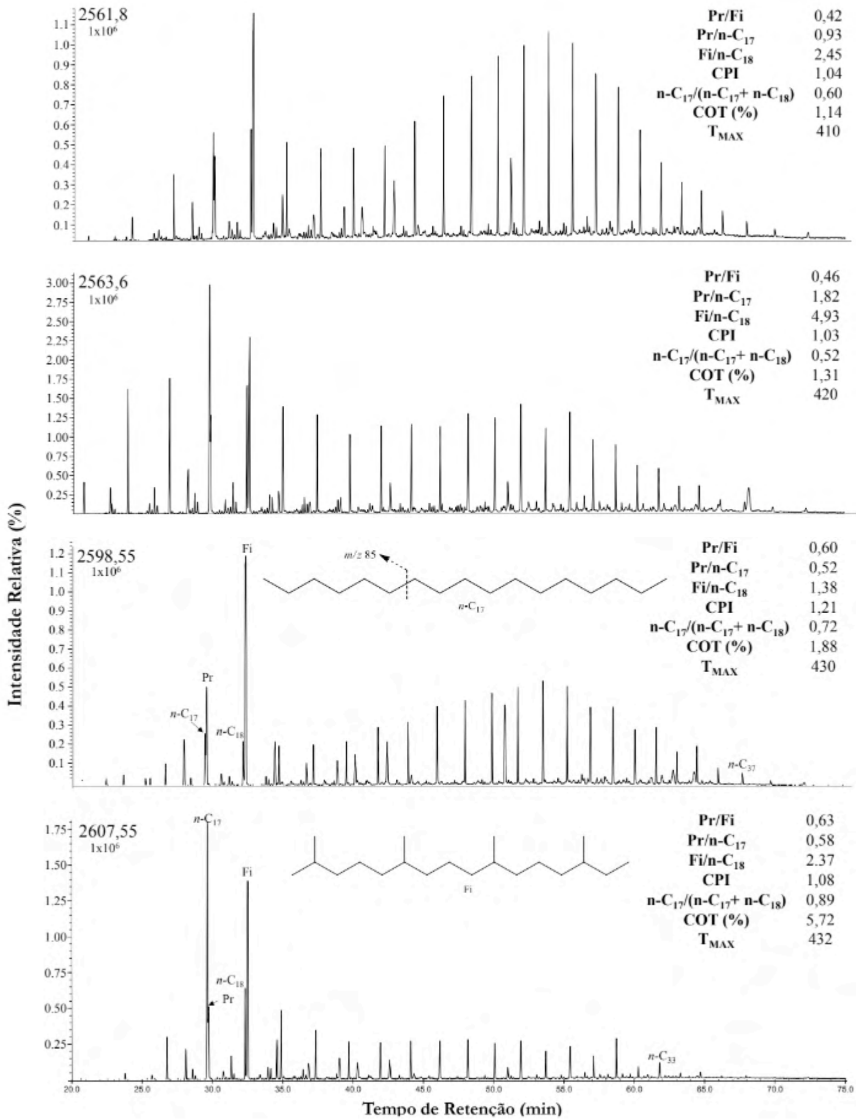


Figura 6. Cromatograma de Íons Reconstituídos *m/z* 85 das amostras estudadas.

A presença dos hopanos em amostras geológicas tem sido atribuída a bactérias anaeróbias (metanotróficas, heterotróficas e cianobactérias). Com o monitoramento do RIC *m/z* 191 (Figura 7) foi possível observar maior abundância de pentacíclicos (C_{27}-C_{35}) em relação a tetracíclicos. Esta relação (Tabela 1), indica ambiente deposicional marinho evaporítico. A presença de gamacerano (Figura 7) sugere ambiente marinho com extratificação na coluna d'água. O valores das razões Ts/(Ts/Tm) (Tabela 1) podem fornecer informações como a maturação da amostra, pois o Ts é termicamente mais

estável (após processo catagênico), enquanto que o Tm, de origem biológica, é menos estável termicamente e rearranja-se para Ts. As amostras exibiram uma relação Ts/Tm > 1, sugerindo a imaturidade das amostras.

PARÂMETROS	2561,8	2563,6	2598,55	2607,55
Est/Hop	1,03	1,35	0,47	2,01
Ts/(Ts+Tm)	0,43	0,35	0,38	0,32
αβ28/αβ30	0,03	0,04	0,03	0,04
αβ29/αβ30	0,41	0,30	0,39	0,45
G/αβ30	0,49	0,76	0,50	0,41
αβ35/αβ30	2,75	2,32	0,62	0,81
Tet24/Tri26	1,03	8,43	0,74	0,55
Tet24/ab30	0,03	0,01	0,02	0,02
Dia/Reg Col	0,55	0,85	0,15	0,07
20S/(20S + 20R)	0,37	0,39	0,24	0,32
αββ/(αββ + ααα)	0,41	0,45	0,25	0,30
%C_{27}; %C_{28}; %C_{29} Est	24; 28; 48	26; 25; 49	48; 11; 41	21; 23; 53
b-Carotano	+	+	++++	++
TPP	NI	NI	+	+

Tabela 1. Parâmetros calculados a partir das áreas dos principais sinais identificados nas amostras estudadas.

Est/Hop = (20R + 20S) αααC_{27} / αβ30; **TET24/26Tri** = TET24/(TT26a+TT26b); **TET24/ ab30** = Razão entre o terpano tetracíclico 24 e o hopano αβ30; **Dia/Reg Col** = (βαSC_{27} + βαRC_{27}) /(αααSC_{27} + αββRC_{27} + αββSC_{27} + αααRC27); **20S/(20S+20R)** = αααSC_{29}/ (αααSC_{29} + αααRC_{29}); **αββ/(αββ+ααα)** = (αββRC_{29} + αββSC_{29}) / (αααSC_{29} + αββRC_{29}+ αββSC_{29} + αααRC_{29}); **%C_{27}** = (αααSC_{27} + αββRC_{27} + αββSC_{27} + αααRC_{27}) / (αααSC_{27} + αββRC_{27} + αββSC_{27} + αααRC_{27} + αααSC_{28} + αββRSC_{28} + αααRC_{28} + αααSC_{29} + αββRC_{29} + αββSC_{29} + αααRC_{29}); **%C_{28}** = (αααSC_{28} + αββRSC_{28} + αααRC_{28}) / (αααSC_{27} + αββRC_{27} + αββSC_{27} + αααRC_{27} + αααSC_{28} + αββRCS_{28} + αααRC_{28} + αααSC_{29} + αββRC_{29} + αββSC_{29} + αααRC_{29}); **%C_{29}** = (αααSC_{29} + αββRC_{29} + αββSC_{29} + αααRC_{29}) / (αααSC_{27} + αββRC_{27} + αββSC_{27} + αααRC_{27} + αααSC_{28} + αββRSC_{28} + αααRC_{28} + αααSC_{29}+ αββRC_{29} + αββSC_{29} + αααRC_{29}); **NI** = Não identificado.

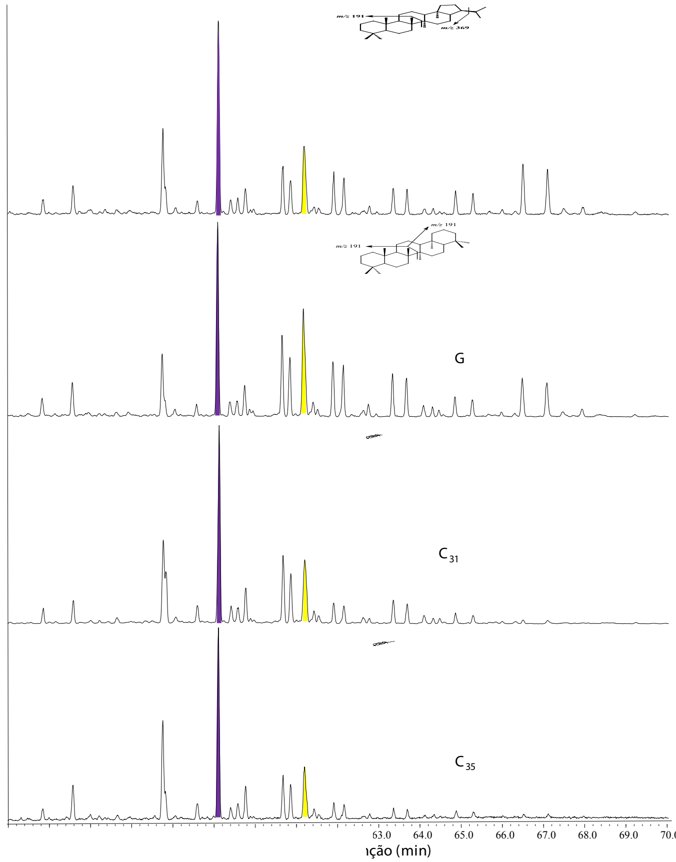


Figura 7. Monitoramento do RIC *m/z* 191 para análise dos compostos hopanoides.

A Figura 8 mostra o perfil cromatográfico dos esteranos monitorados a partir do fragmento *m/z* 217. A complexidade da distribuição dos esteranos em uma amostra geológica é afetada por dois fatores principais: diferença de fonte e maturidade. Os esteranos mais comuns em sedimentos e óleos são aqueles correspondentes a C_{27} (Colestanos), C_{28} (Ergostanos) e C_{29} (Estigmastanos). Estes compostos são utilizados em estudos de correlação de óleos e como indicadores de paleoambiente. Os esteróis C_{27} e C_{28} são os mais abundantes em plâctons e invertebrados marinhos, enquanto nos animais e vegetais superiores, principal fonte de matéria orgânica continental, predominam os esteróis em C_{27} e C_{29} (XIAO et al., 2014).

As amostras exibiram uma maior abundância de C_{29}, sugerindo contribuição de plantas superiores durante a formação do sedimento. As razões 20S/(20S+20R) e αββ/(αββ + ααα) são indicadores de matéria orgânica pouco evoluída termicamente, concordante com os valores obtidos para a razão Ts/(Ts+Tm).

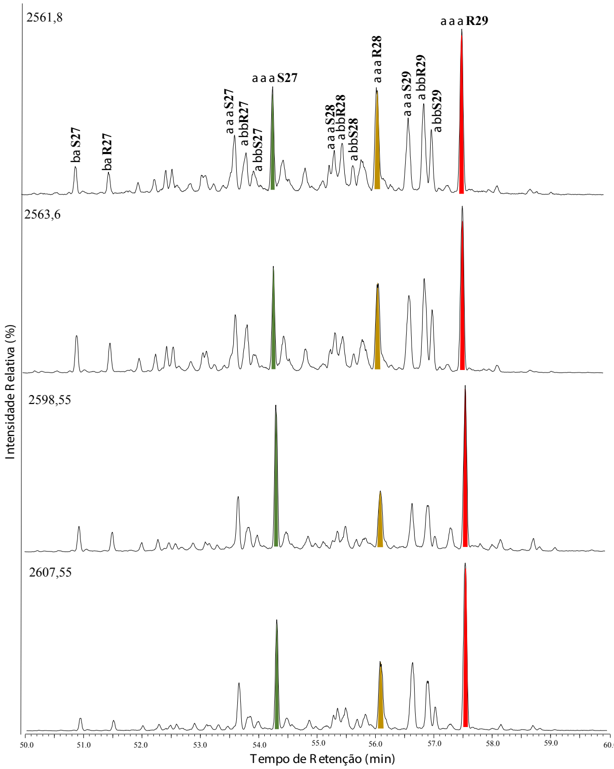


Figura 8. Perfil cromatográfico obtido pelo monitoramento do ío *m/z* 217 para os esteranos.

4 | CONCLUSÃO

Diversos autores descrevem a Formação Codó como de idade cretácea e é considerada uma seção da Bacia de São Luís. Valores de CPI, razões Pr/Fi, razão dos epímeros R e S para hopanos e esteranos, indicam baixo grau de maturação. A presença de Gamacerano e β- Carotano sugerem e corroboram entre si um ambiente deposicional salino, como já sugerido por outros autores baseados em análises petrográficas e de fácies.

O perfil cromatográfico e os parâmetros calculados sugerem um baixo nível de maturidade. A maior distribuição de esteranos C_{29} sobre C_{27}, juntamente com as relações tetracíclicos/pentacíclicos, a isomerização dos hopanos, sugerem matéria orgânica imatura, contribuição de matéria orgânica continental e algas marinhas.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo (ANP), 2017. Bacia de São Luís, Bragança e Viseu. http://www.anp.gov.br/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas/estudos-eologicos-egeofisicos plano-plurianual-de-estudos-de-geologia-e-geofisica/ppa-2007-2014

Antonioli, L., Arai, M., 2002. O registro da ecozona Subtilisphaera na Formação Codó (Cretáceo inferior Da bacia do Parnaíba, nordeste do Brasil): Seu significado Paleogeográfico **In: Boletim do 6° Simpósio sobre o Cretáceo do Bras/2 do Simposio sobere el Cretácico de América del Sur.** 6. pp. 1–6.

Bahniuk, A.M., Anjos, S., França, A.B., Matsuda, N., Eiler, J., Mckenzie, J.A., Vasconcelos, C., 2014. Development of microbial carbonates in the Lower Cretaceous Codó Formation (north-east Brazil): Implications for interpretation of microbialite facies associations and palaeoenvironmental conditions. **Sedimentology** 62, 155–181.

Carvalho, I.S., Gonçalves, R.A., 1994. Pegadas de Dinossauros Neocretáceas da Formação Itapecuru, Bacia de São Luís (Maranhão, Brasil). **An. Acad. Bras. Cienc.** 66 (3), 279–292.

Carvalho, I., 2007. A bacia de São Luís. In: Machado, I.B. (Ed.), Geología Histórica. **Editora de Universidade Federal de Uberlinda**. UDUFU, p. 143–149.

Cerqueira, J.R., Marques, L.F., 1985. Avaliação geoquímica da Bacia de São Luís. **Boletim Técnico de Petrobrás**. Rio de Janeiro. v. 28, n. 3, p. 151–158.

Góes, A., Rossetti, D., 2001. Gênese da bacia de são luís-grajaú, meio-norte do brasil. **O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú**, p. 15–29.

Gonzalez, L. D. C.; Filho, J. G. M; Sinda Beatriz Cavalhal Gomes, S. B. C; Maria Mastalerz, M. Fácies Orgânica Aplicada na Interpretação Paleoambiental dos Sedimentos da Formação Itapecuru (na Parte Centro-Oeste da Bacia de São Luís-Brasil). **Anuário do Instituto de Geociências.** 2019**.** v. 42, n.3, p. 609-623.

Killops, S.; Killops, V.; In **Introductions to Organic Geochemistry**. 2nd. Blackwell Publishing, 2005.

Paz, J.D.S., Rossetti, D.F., 2001. Reconstrucao paleoambiental da formacao Codó (Aptiano), borda leste da Bacia do Grajau, MA. **In: Museu Paraense Emilio Goeldi, O Cretaceo Na Bacia de São Luís-Grajaú**. Belem, p. 77–100.

Paz, J.D.S., Rossetti, D.F., 2006. Paleohydrology of an upper Aptian lacustrine system from northeastern Brazil: Integration of facies and isotopic geochemistry. **Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.** 241, 247–266.

Peters, K.E.; Walters, C.C.; Moldowan, J.M.; In The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History. 2nd. **Cambridge:University Press**, 2005, v.2.

Reis, D.E.S., Caputo, M.V., 2007. Potencial industrial e energético do folhelho pirobetuminoso Formação Codó, Bacia do Parnaíba. In: **4° PDPETRO**, Campinas, SP, p. 1–10.

Rossetti, D.F., Paz, J.D.S., Góes, A.M., 2004. Facies analysis of the Codó Formation (late Aptian) in the Grajaú Area, southern São Luís-Grajaú Basin. **An. Acad. Bras. Cienc.** v. 76, n. 4, p. 791–806.

Rodrigues, R., 1995. A geoquimica orgânica na bacia do Parnaíba (doctoral theses). **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**. UFRGS. Rio Grande do Sul, Brazil (251p).

Rossetti, D.F., Paz, J.D.S., Góes, A.M., 2004. Facies analysis of the Codó Formation (late Aptian) in the Grajaú Area, southern São Luís-Grajaú Basin. **An. Acad. Bras. Cienc.** v. 76, n. 4, p. 791–806.

Silva, A. F.; De LIMA, S. G.; BARROS, A. L. C.; CALDERÓN, S. M.; NOGUEIRA, A. C. R. Geoquímica molecular de Rochas Geradoras da Formação Barreirinha, Município Rurópolis – Pará, Bacia Do Amazonas. **Fins de Geologia.** 2018. p. 85-97.

Sousa, E.S., Junior, G.R.S., Silva, A.F., Reis, F.A.M., Sousa, A.A.C., Cioccari, G.M., Capillae, R., Souza, I.V.A.F., Imamura, P.M., Rodrigues, R., Lopes, J.A.D., Lima, S.G., 2019. Biomarkers in cretaceous sedimentary rocks from the Codó Formation - Parnaíba Basin: Paleoenvironmental assessment. **J. S. Am. Earth Sci**. v. 92, p. 265–281.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. Petroleum Formation and Occurrence. v 1, 2nd. **Berlin: Springer Verlag**, 1984. 699 p.

Volkman. J. K.; In Lacustrine Petroleum Source Rocks. Fleet, A. J., Kelts, K., Talbot, M. R. (Eds). **Geological Society Special Publication**, 1988, v. 40, p.103-122.

CAPÍTULO 2

ANÁLISE DE BIOMARCADORES NEUTROS EM SEDIMENTO DA FORMAÇÃO SERRA ALTA - PERMIANO (BACIA DO PARANÁ)

Data de aceite: 01/01/2022
Data de submissão: 11/10/2021

Lorena Tuane Gomes de Almeida
Programa de Pós-Graduação em Química-PPGQ, Centro de Ciências da Natureza–CCN, Universidade Federal do Piauí-UFPI
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/7505926250231164

Ailton da Silva Brito
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica-PPGG, Universidade Federal do Pará-UFPA
Belém–Pará
http://lattes.cnpq.br/9873489431846769

Sidney Gonçalo de Lima
Programa de Pós-Graduação em Química-PPGQ, Laboratório de Geoquímica Orgânica-LAGO, Centro de Ciências da Natureza–CCN, Universidade Federal do Piauí-UFPI.
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/1655930426274093

RESUMO: A Formação Serra Alta faz parte da seção do Permiano Superior da Bacia do Paraná, ocorre imediatamente sobreposta à Formação Irati, definidas no estado de São Paulo com espessura de 60 m. É considerada uma das unidades litoestratigráficas menos estudadas da Bacia do Paraná, principalmente devido ao seu baixo potencial para hidrocarbonetos. O objetivo principal deste trabalho é caracterizar o paleoambiente deposicional e o grau de evolução térmica da Formação Serra Alta por meio de biomarcadores presentes no extrato de rocha. A matéria orgânica foi extraída em sistema ultrassom, cromatografado em gel de sílica, modificada com nitrato de prata, e analisado por GC-MS. A distribuição geral dos *n*-alcanos e isoprenóides, e alguns parâmetros moleculares sugeriram um abiente ambiente subóxico, baixa maturidade e paleoambiente deposicional marinho com contribuição de matéria orgânica terrestre.

PALAVRAS-CHAVE: biomarcadores, ambiente deposicional, Formação Serra Alta, Bacia do Paraná.

ANALYSIS OF NEUTRAL BIOMARKERS IN SEDIMENT OF THE SERRA ALTA FORMATION – PERMIAN (PARANÁ BASIN)

ABSTRACT: The Serra Alta Formation is part of the Upper Permian section of the Paraná Basin, occurring immediately superimposed on the Irati Formation, defined in the state of São Paulo with a thickness of 60 m. It is considered one of the least studied lithostratigraphic units in the Paraná Basin, mainly due to its low potential for hydrocarbons. The main objective of this work is to characterize the depositional paleoenvironment and the degree of thermal evolution of the Serra Alta Formation through biomarkers present in the rock extract. The rocks were crushed and subjected to ultrasound-assisted extraction. The organic matter was chromatographed on silica gel, modified with silver nitrate, and analyzed by GC-MS. The general distribution of *n*-alkanes and isoprenoids and some molecular

parameters suggested a sub-oxic, low maturity, aquatic depositional paleoenvironment with the contribution of terrestrial organic matter.
KEYWORDS: biomarkers, depositional environment, Serra Alta Formation, Paraná Basin.

1 | INTRODUÇÃO

A Bacia intracratônica do Paraná situa-se no centro-leste porção da América do Sul, e sua história evolutiva consiste em ciclos de subsidência acelerada induzida por eventos orogênicos (ZALÁN *et al.,*1990). Como consequência desses ciclos, as incursões marinhas no paleocontinente permitiu a deposição de sedimentos orgânicos em um mar epicontinental anóxico (NASCIMENTO *et al.,* 2021).

Gordon Jr. (1947) e Schneider *et al*. (1974), que subdividiram o Grupo Passa Dois nas Formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto (membros Serrinha e Morro Pelado) na porção central e sul da bacia do Paraná e nas Formações Irati e Corumbataí nos estados de São Paulo, Goiás e Mato Grosso. No entanto, muitos autores ainda utilizam a designação "Formação Estrada Nova" referindo-se as Formações Serra Alta, Teresina e o Membro Serrinha ou parte destas unidades (NEREGATO, 2007).

A Formação Serra Alta faz parte da seção do Permiano Superior da Bacia do Paraná, ocorre imediatamente sobreposta à Formação Irati, possuindo uma das maiores extensões, definidas no estado de São Paulo com espessura de 60 m, além de ser caracterizada por folhelhos cinza escuros com algumas intercalações muito delgadas de carbonatos e *bone beds* de peixes (NEREGATO, 2007). É considerada uma das unidades litoestratigráfica menos estudadas da Bacia do Paraná, principalmente devido ao seu baixo potencial para hidrocarbonetos.

Águas relativamente calmas e distantes da costa e com fundo pouco oxigenado caracterizam seu ambiente deposicional, pois os icnofósseis são praticamente ausentes, porém próximo à base de formação são encontrados bivalves da Zona *Barbosaia angulata*, evidenciando águas um pouco mais rasas e condições de fundo oxidantes, no entanto ainda não há evidências suficientes que indiquem uma possível origem marinha (ROHN, 2001; MEGLHIORATTI, 2006).

O estudo dos biomarcadores fósseis (produtos naturais que podem ser associados a uma origem biossintética específica), permitem a caracterização de petróleo, extratos de rochas ou sedimentos e inferir correlações óleo-óleo, óleo-rocha geradora; os precursores da matéria orgânica presente em sedimentos; maturidade térmica; avaliação da migração de hidrocarbonetos e o grau de biodegradação nos reservatórios; determinação das condições do ambiente deposicional além de informações sobre o período de deposição da rocha geradora (WANG *et al.,* 2007; BROCKS e SUMMONS 2014).

Neste sentido, esse trabalho tem por objetivo caracterizar o ambiente paleodeposicional e grau de maturação térmica da Formação Serra Alta – Bacia do Paraná

por meio da análise de biomarcadores identificados através de Cromatografia a Gás acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM).

1.1 A Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná (Figura 1) situa-se na parte centro-leste do continente sul-americano, cobrindo cerca de 1.500.000 km², completamente desenvolvida sobre a crosta continental e preenchida por rochas sedimentares e ígneas (ZÁLAN *et al.,* 1990). Foi dividida por Milani e Ramos (1998) em seis supersequncias: 1) Rio Ivaí; 2) Paraná (Devoniano); 3) Godwana I (Carbonifero-Eotriássico); 4) Godwana II (Meso a Neotriássico); 5) Godwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e 6) Bauru (Neocretáceo).

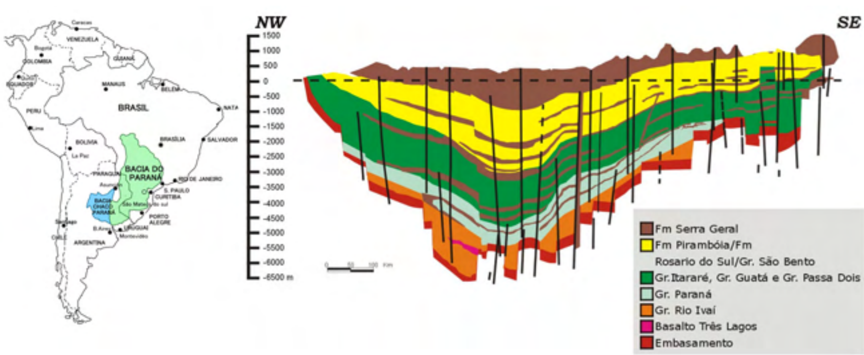


Figura 1. Localização e seção geológica esquemática da Bacia do Paraná. (Fonte: Modificado de ANP, 2010).

As três primeiras (Rio Ivaí, Paraná e Godwana I) estão associadas a sucessões sedimentares que definem ciclos transgressivo-recessivo ligados a oscilações do mar no período paleozoico enquanto as demais representam a deposição de sedimentos continentais com rochas ígneas associadas (MILANI *et al.,* 2007).

A sequência mais antiga, Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), foi depositada em um golfo imenso que era preenchido pelas águas do Panthalassa e é constituída por três formações geológicas: Form. Alto Garças que possui espessura máxima de aproximadamente 300 m sendo também a mais antiga; Form. Iapó onde apresenta depósitos relacionados a glaciação Ordoviciana, sendo sobreposta pela formação geológica Vila Maria composta por uma espessa camada argilosa rica em fósseis (BARTORELLI, 2005; MARQUES *et al.,* 2005; MILANI, 2005).

A supersequência Paraná teve sua origem no período Devoniano, quando a bacia passava por um ciclo transgressivo-regressivo, e compreendem as Formações Furnas e Ponta Grossa, seção predominantemente argilosa e uma das potenciais geradoras de petróleo (MILANI *et al.,* 2007).

Do período Carbonífero superior ao Triássico inferior foram acumulados os sedimentos que formam a sequência Godwana I que devido ao longo período de deposição possui duas características marcantes: 1) sua porção basal é um importante registro da Glaciação Karoo, cujo pico aconteceu no Carbonífero inferior e a deglaciação no período Carbonífero superior até o Permiano inferior gerou extensos depósitos glaciais; 2) no Permiano médio há o aparecimento da flora *Glossopteris* e com o declínio das condições glaciais trouxe como consequência direta uma transgressão marinha (LAVINA e LOPES, 1986) e o início da deposição de folhelhos, arenitos e siltitos que constituem as formações Palermo e Tatuí, enquanto a Formação Irati é representada por calcários e folhelhos betuminosos depositados em ambiente marinho restrito (SILVA *et al.,* 2006).

A supersequência Godwana II foi depositada no início do Triássico e possui ocorrências restritas ao território do Rio Grande do Sul e norte do Uruguai, é formada pela deposição de sedimentos de origem fluvial e lacustre, indicando ausência de subsidência durante este período (MILANI, 2005).

A sequência Jurássica-Eocretácica (supersequência Godwana III) compreende o período em que se posicionam os sedimentitos eólicos da Formação Botucatu relacionado à grande desertificação do continente Godwana, e os magmatitos da Formação Serra Geral, associado ao mais volumoso episódio de extravasamento de lavas do planeta resultando no empilhamento de até 2000 m de basalto sobre os sedimentos da Bacia do Paraná (SILVA *et al.,* 2006; MILANI *et al.,* 2007).

A supersequência Bauru corresponde aos grupos Bauru e Caiuá e é constituída por depósitos de arenitos e conglomerados alúvio-fluviais depositados em ambiente continental a desértico, esta sequência ocupou a depressão superficial originada pelos derrames vulcânicos (SILVA *et al.,* 2006).

1.1.1 A Formação Serra Alta

A Formação Serra Alta aparece de forma definitiva como unidade independente no trabalho realizado por Schneider *et al*. (1974), uma revisão litoestratigráfca da Bacia do Paraná, sendo integrada aos estratos basais do Grupo Passa Dois (MENDES 1967; WARREN *et al.,* 2015).

Washburne (1930), Mendes (1952), Barbosa e Gomes (1958), Landim (1970), Fulfaro (1970), Soares e Landim (1973), Suguio *et al*. (1974), Zaine (1980), Petri e Coimbra (1982), Sousa (1985) e Andreis e Carvalho (2001). Sousa *et al*. (1991) são os principais autores que publicaram perfis litológicos para a Formação Serra Alta, porém essas publicações representam perfis idealizados mostrando as relações entre fáceis e suas interpretações (MEGLHIORATTI, 2006).

A Formação Serra tem sua base associada ao desaparecimento dos folhelhos betuminosos e/ou calcários dolomíticos da Formação Irati e aparecimento de siltitos cinza

escuros maciços, às vezes caracterizados pela presença de níveis constituídos por restos de peixes e coprólitos (Lages, 2004). Na borda leste da Bacia do Paraná, a formação geralmente apresenta espessuras inferiores a 100 m (MEGLHIORATTI, 2006).

A presença *mesossauros* nas Formações Irati e Whitehill (África do Sul) permite a correlação entre essas unidades e atribuir a idade Artinskiana para deposição de ambas, por volta de 275 Ma (LAGES, 2004). Rocha-Campos *et al.* (2011), obteve idade por volta de 275 Ma para camada de cinza presentes no topo da Formação Irati, indicando que a sedimentação da Formação Serra Alta é mais recente que 275 Ma, nas unidades sobrepostas à Formação Serra Alta, Rocha-Campos obtiveram idades de 267 ± 17 Ma para a Formação Teresina e de 266,3 ± 4,6 Ma para a Formação Rio do Rasto. Esses dados permitem posicionar a deposição da unidade na época Guadalupiana (WANKE, 2000; HOLZFOERSTER, 2002).

A correlação entre dados palinológicos e as biozonas definidas para os vertebrados fósseis restringem um intervalo próximo a 3 Ma para a deposição dos extratos que compõem a Formação Serra Alta, delimitado entre as idades Capitaniana inferior (265 Ma) e Wordiana inferior (268 Ma), pertencentes a porção intermediária a superior da Época Guadalupiana (DAEMON e QUADROS 1970; BARBERENA *et al.* 1985; LAGES, 2004; LÓPEZ-GAMUNDÍ, 2006; SANTOS *et al*. 2006; ROCHA-CAMPOS *et al.* 2011).

O contato entre as Formações Serra Alta e Teresina é considerado transicional, materializando mudança gradual de ambiente profundo pouco oxigenado para ambiente de águas cada vez mais rasas e agitadas (MENDES 1984, WARREN *et al.,* 2015).

O contato inferior com a Formação é tradicionalmente descrito como transicional, sendo caracterizado pelo desaparecimento de folhelhos e carbonatos e surgimento gradual de siltitos laminados cinzas, próprios da Formação Serra Alta (MAACK, 1947; BEURLEN, 1954; CASTRO, *et al*. 1993).

Schneider *et al*. (1974) considera que a sedimentação das camadas da Formação Serra Alta teria ocorrido em condições similares às do Membro Taquaral da Formação Irati, ou seja, em águas calmas abaixo do nível de base de ondas, em áreas fisiograficamen restritas de um grande corpo d’água interior.

2 | METODOLOGIA

Coleta das amostras

As amostras de poços oriundas de Papanduva-SC foram cedidas pela empresa IRATI PETRÓLEO E ENERGIA LTDA. A amostra analisada corresponde a uma profundidade de 15 m deste poço.

Extração da matéria orgânica

A amostra pulverizada foi mantida em dessecador com $CaCl_2$ e Pentóxido de Fosfóro (P_2O_5) para retirada do excesso de umidade durante 24 horas antes da extração. Cerca de 30 g de amostra foi submetida à extração em banho ultrassom durante 30 min com 50 mL de uma mistura azeotrópica (diclorometano:metanol 12%), 3 vezes. Foi adicionado ao extrato cerca de 500 mg de cobre metálico em pó e levou-se ao ultrassom por 30 min com aquecimento de 60 °C para a retirada do enxofre, as frações foram filtradas, o solvente evaporado sob pressão reduzida e acomodadas em frasco de vidro.

Coluna Cromatográfica

O extrato obtido foi fracionado através de cromatografia em coluna (CC) utilizando como fase estacionária sílica: 10% $AgNO_3$, em uma proporção 1:70 (amostra: fase estacionária). O sistema de eluente empregado foi hexano (Saturados); hexano: acetato de etila 20% (Aromáticos); acetato de etila: metanol 5% (resinas e asfaltenos-NSO) (MOURA *et al.,* 2016).

Condições de análise no CG-EM

A análise da fração saturada por CG-EM foi realizada em um cromatógrafo da Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 SE, equipado com auto injetor AOC-5000, seguindo as seguintes condições de análise: injetor 290 °C, razão split de 1:10, temperatura inicial do forno de 60 °C (1 min), apresentando uma rampa de aquecimento de 4 °C/min até 315 °C permanecendo por 15 minutos. Para cromatografia dos componentes foi empregada uma coluna SLB-5MS, 30 m × 0,25 mm, espessura do filme interno de 0,25 µm, usou-se He2 como gás de arraste com fluxo de 1,0 mL/min

A temperatura de interface e da fonte de íons foram 320 °C e 230 °C, respectivamente. O analisador de massas utilizado foi do tipo quadrupolo operando por impacto eletrônico (70 eV) e os fragmentos detectados na faixa de 57 a 600 Da. A identificação dos biomarcadores foi feita por comparação das ordens de eluição, tempos de retenção e espectros de massas com dados da literatura.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

Biomarcadores ou marcadores biológicos são compostos cujas estruturas podem ser interpretadas em termos de sua origem biológica, são considerados fósseis moleculares constituídos de carbono, hidrogênio e outros elementos. Podem ser encontrados em rochas, sedimentos ou carvões e apresentam pequena ou nenhuma mudança estrutural em relação às moléculas orgânicas originais presentes nas membranas plasmáticas dos organismos vivos (procarióticos ou eucarióticos), (PETERS e MOLDOVAN, 2005).

Para a avaliação das informações geoquímicas da Formação Serra Alta foram realizados cálculos de parâmetros de maturação térmica e ambiente deposicicional, de acordo com a sua abundância relativa. A Figura 2 apresenta o perfil cromatográfico do monitoramento dos fragmentos *m/z* 85, 191 e 217, característicos para *n*-alcanos, terpanos e esteranos, respectivamente.

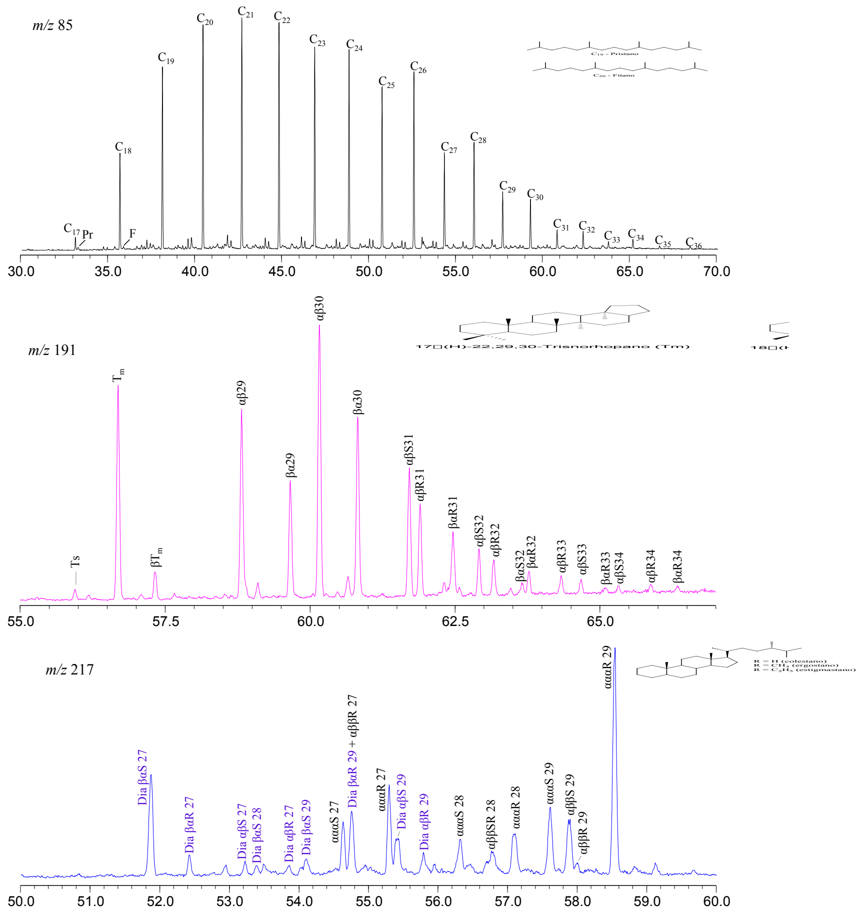


Figura 2. Perfil cromatográfico do monitoramento dos fragmento *m/z* 85, 191 e 217.

A série de *n*-alcanos variou de C_{15}-C_{35}, com predominância de C_{19}-C_{26}, indicativo de matéria orgânica de origem marinha com contribuição terrestre, os parâmetros CPI e OEP (Tabela 1) mostram preferência par sobre ímpar, e distribuição unimodal com máximos em C_{21}, apresentando alta abundânica de *n*-alcanos.

A relação P/F, usada como parâmetro redox, apresentou valor próximo a 1,44 indicando ambiente deposicional óxico. Na geoquímica orgânica estes valores são geralmente aplicados para a avaliação da oxidação do ambiente deposicional, apesar das

suas muitas limitações, uma vez que pode ser rápida e facilmente medido. Considera-se que os valores destas razões acima de 1,0 indicam o ambiente de deposição óxido, enquanto valores <1,0 indicam condições anóxicas (KELLY *et al.,* 2011; TAO *et al.,* 2015).

Parâmetros	Amostra FSA-15
[1]CPI-I	0,61
[2]CPI-II	0,80
[3]OEP-I	0,95
[4]OEP-II	0,68
[5]TAR	0,90
[6]P/F	1,44
[7]P/(P+F)	0,59
[8]P/*n*-C_{17}	0,30
[9]F/*n*-C_{18}	0,03
[10]Ts/Tm	0,05
[11]Ts/(Ts+Tm)	0,04
[12]C_{30} βα/(αβ+βα)	0,40
[13]C_{31} αβ 22S/(22S+22R)	0,57
[14]C_{32} αβ 22S/(22S+22R)	0,54
[15]C_{31} 22R Hop/C_{30}Hop	0,29
[16]C_{27}/C_{29} Est	0,35
[17]C_{27} S/(20S+20R)	0,38
[18]C_{29} 20S/(20S+20R)	0,26
[19]Hop/Ester	12,09

Tabela 1. Parâmetros de biomarcadores de maturidade térmica, origem e ambiente deposicional da matéria orgânica presente na Formação Serra Alta.

1 CPI-I: $0,5*[C_{25}+ C_{27}+ C_{29}+ C_{31}+ C_{33})/(C_{24}+ C_{26}+ C_{28}+ C_{30}+ C_{32}) + (C_{25}+ C_{27}+ C_{29}+ C_{31}+ C_{33})/(C_{24}+ C_{26}+ C_{28}+ C_{30}+ C_{32})]$

2 CPI-II: $2x(C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29})/[C_{22}+2(C_{24}+C_{26}+C_{28})+C_{30}]$

3 OEP-I: $(C_{21}+6C_{23}+C_{25})/(4C_{22}+4C_{24})$

4 OEP-II: $(C_{25}+6C_{27}+C_{29})/(4C_{26}+4C_{28})$

5 TAR: $(C_{27}+C_{29}+C_{31})/(C_{15}+C_{17}+C_{19})$

6 P/F: Pristano/Fitano

7 P/(P+F): Pristano/(Pristano+Fitano)

8 Pr/*n*-C_{17}: Pristano/*n*-heptadecano (C_{17})

9 Ph/*n*-C_{18}: Fitano/ *n*-octadecano (C_{18})

10 Ts/Tm: C_{27}-18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano/C_{27}-17α(H)-22,29,30-trisnorhopano

11 Ts/(Ts+Tm): C_{27}-18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano/[(C_{27}-18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano+C_{27}-17α(H)-22,29,30-trisnorhopano)]

12 C_{30} *βα/(αβ+βα):* C_{30}-17β, 21α-moretano/(C_{30}-αβ- hopano + C_{30}-17β, 21α-moretano)

13 C_{31} *αβ 22S/(22S+22R):* C_{31}- 17α, 21β-homohopano 22S/(C_{32}- 17α, 21β-homohopano 22S + C_{32}- 17α, 21β-homohopano 22R)

14 C_{32} *αβ 22S/(22S+22R):* C_{32}-17α, 21β-bishomohopano 22S/(C_{32}- 17α, 21β-bishomohopano 22S + C_{32}-17α, 21β-bishomohopano 22R)

15 C_{31} 22R Hop/C_{30}Hop: C_{31}-17α, 21β-homohopano 22R/ C_{30}-17α, 21β- hopano

16 C_{27}/C_{29} Est: C_{27} 5α,14α,17α(H)-colestano R/ C_{29} 5α,14α,17α(H)-estigmastano R

17 C_{27} S/(20S+20R): C_{27} 5α(H),14α(H),17α(H)-colestano S/(C_{27} 5α(H),14α(H),17α(H)-colestano S + C_{27} 5α(H),14α(H),17α(H)-colestano R)

18 C_{29} 20S/(20S+20R): C_{29}5α(H),14α(H),17α(H)-estigmastano S/(C_{29} 5α(H),14α(H),17α(H)-estigmastano S + C_{27} 5α(H),14α(H),17α(H)-estigmastano R)

19 Hop/Ester: C_{30} 17α,21β-hopano RIC *m/z* 191)/(C_{27} 20S 5α,14α,17α(H)-colestano 20R+20S *m/z* 217)

A presença de hopanos em óleos e sedimentos tem sido relacionada à atividade bacteriana e a contribuição de algas tornando-se um importante parâmetro de maturação, fonte e salinidade (JIANPING *et al.,* 1997; HAUSER *et al.,* 1999; SILVA *et al.,* 2008). Este grupo de compostos compreendem três tipos de diasteroisômeros: 17α, 21β(H)-hopanos *(αβ* hopanos) e 17β, 21α(H)-hopanos *(βα* hopanos ou moretanos) bem como seus diasteroisômeros bioquímicos como 17β, 21 β(H)-hopanos *(ββ* hopanos).

O 18α(H)-trisneohopano (Ts) é mais resistente a degradação térmica do que o 17α(H)-trisnorhopano (Tm), com isso espera-se que os valores da razão Ts/Tm aumente com o aumento da maturação. A razão destes isômeros expressa como Ts/Tm e Ts/(Ts+Tm), apresentaram valores de 0,05 e 0,04, respectivamente, sugerindo amostras imaturas. O C_{27} 17β (H) -22,29,30-trinorhopano (βTm) também foi identificado, este composto é característico de rochas geradoras imaturas, conforme aumenta a maturação térmica, espera-se que a concentração relativa de βTm diminua porque é termicamente instável quando comparada a Ts e Tm (HONG *et al.,* 1986).

A análise do perfil cromatográfico representativo dos esteranos monitorados a partir do fragmento *m/z* 217 indicou a predominância do esterano C_{29} (estigmastano) em relação aos esteranos C_{27} (colestano) e C_{28} (ergostano), normalmente esta predominância é dada em função de uma maior contribuição de vegetais superiores (BECHTEL *et al.,* 2012).

Com o aumento da maturação térmica também é observado a isomerização dos esteranos regulares no C_{20}-5α(H),14α(H),17α(H) de configuração R formando uma mistura de configurações R (epímero biológico), e S (epímero geológico), espera-se que a razão C_{29} 20S/(20S+20R) atinja valores de equilíbrio entre 0,52 e 0,55 (PAN *et al.,* 2008). As razões 20S/(20S+20R) foram 0,38 e 0,26, respectivamente, para C_{27} e C_{29}, corroborando com os valores de Ts/Tm e Ts/(Ts+Tm).

4 | CONCLUSÕES

A análise geoquímica da matéria orgânica da amostra da Formação Serra Alta foi

realizada por meio parâmetros moleculares, com base em *n*-alcanos, terpanos e esteranos.

A distribuição geral de hidrocarbonetos e/ou parâmetros de biomarcadores sugeriram que a amostra apresenta baixa evolução térmica, paleoambiente deposicional subóxico e ambiente marinho com contribuição de matéria orgânica terreste (CPI e OEP mostram preferência par sobre ímpar), corroborado pela razão C_{27}/C_{29} esterano. Entre os esteranos, predominam àqueles de estereoquímica ααα20R em relação ααα20S, que é característica de amostras pouco evoluídas termicamente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à empresa IRATI PETRÓLEO E ENERGIA LTDA pelas amostras cedidas e à UFPI, LAGO, PETROBRAS e FAPEPI pelo suporte financeiro

REFERÊNCIAS

ANDREIS, R. R.; CARVALHO, I. S. A Formação Corumbataí (Permiano SuperiorTriássico Inferior, Bacia do Paraná) na pedreira de Pau Petro, Município de Taguaí, São Paulo, Brasil: Análise paleoambiental e das pegadas fósseis. **Rev. Bras. De Paleontologia**, 2: 33 - 46, 2001.

ANP, 2010. **Décima Rodada de Licitações: Bacia do Paraná.** Disponível em: http://rodadas.anp.gov.br/arquivos/Round10/arquivos_r10/seminarios/STA_6_Bacia_do_Parana_portugues.pdf. Acesso em: 13 de março de 2021.

BARBERENA, M.C.; ARAUJO, D.C.; LAVINA, E.L. Late Permian and Triassic tetrapods of Southern Brazil. **National Geographic Research**, 1:5-20, 1985.

BARBOSA, O.; GOMES, F. A., **Pesquisa de petróleo na bacia do rio Corumbataí, Estado de São Paulo, Brasil.** Bol. DNPM-DGM, Rio de Janeiro, 171, p.40, 1985.

BARTORELLI, A. Origem das grandes cachoeiras do planalto basáltico da Bacia do Paraná: evolução quaternária e geomorfologia. In: MANTESSO NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C. D. R.; BRITO-NEVES, B. B. **Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida.** São Paulo, Brasil: Beca, p. 95-111, 2005.

BECHTEL, A.; JIA, J.; STROBL, S. A. I.; REINHARD, SACHSENHOFER, R. F.; ZHAOJUN, L.; REINHARD, G.; PÜTTMANN, W. Paleoenvironmental conditions during deposition of the Upper Cretaceous oil shale sequences in the Songliao Basin (NE China): Implications from geochemical analysis. **Organic Geochemistry**, v. 2012, p. 76-95, 2012.

BROCKS, J. J. e SUMMONS, R. E. **10.3 - Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers for Early Life A2** - Holland, Heinrich D. Treatise on Geochemistry (Second Edition). K. K. Turekian. Oxford, Elsevier: p. 61-103, 2014.

CASTRO, J.C.; MACIEL, U.; ALVES, C.F.C.; GRECCHI, R.C. O Grupo Guatá na margem nordeste da Bacia do Paraná: uma revisão. In: **I Simpósio sobre a cronoestratigrafa da Bacia do Paraná, Rio Claro.** Boletim de Geociências, p. 55-56, 1993.

DAEMON, R.F.; QUADROS, L.P. Bioestratigrafa do Neopaleozóico da Bacia do Paraná. In: 24º Congresso Brasileiro de Geologia, Brasília. Anais, p. 359-412, 1970.

FÚLFARO, V. J. Contribuição à geología da região de Angatuba, Estado de São Paulo. **Div. Geol. Miner. DNPM-DGM**, Rio de Janeiro, Bol., v.254, p. 83, 1970.

GORDON JR., M. Classificação das formações gonduânicas do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, Brasil. **Div. Geol. Min. D.N.P.M. Not. Prel. Est.,** 38**,** Rio de Janeiro, 20 p., 1947.

HAUSER, A.; DASHTI, H.; ZHAN, Z. H. Identificação of biomarker compounds in seletcted Kuwait crude oils. **Fuel,** v.78, p.1483-1488, 1999.

HOLZFOERSTER, F. Sedimentology, stratigraphy and synsedimentary tectonics of the Karoo Supergroup in the Huab and Waterberg-Erongo areas, N-Namibia. **Beringeria,** v. 30,1-144, 2002.

HONG, Z.-H., LI, H.-X., RULLKÖTTER, J., MACKENZIE, A.S. Geochemical application of sterane and triterpane biological marker compounds in the Linyi Basin. **Organic Geochemistry,** v.10, 433-439, 1986.

JIANPING, B. 25-norhopane series in the unbiodegraded oil and the source. **Chinese Science Bulletin**, v.42, n. 16, p. 1388-1391, 1997.

KELLY, A. E.; LOVE, G. D.; ZUMBERGE, J. E.; SUMMONS, R. E. Hydrocarbon biomarkers of Neoproterozoic to Lower Cambrian oils from eastern Siberia. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 640-654, 2011.

LAGES, L.C. A Formação Irati (Grupo Passa Dois, Permiano, Bacia do Paraná) no furo de sondagem FP-01-PR (Sapopema, PR). MS Dissertation, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, p. 117, 2004.

LANDIM, P. M. B., O Grupo Passa Dois (Permiano) na bacia do Rio Corumbataí, São Paulo. **Bol. DNPM-DGM**, v. 252: 1-103, 1970.

LAVINA, E. L.; LOPES, R. C. **A transgressão marinha do Permiano Inferior e a evolução paleogeográfica do Supergrupo ubarão no Estado do Rio Grande do Sul.** Paula Coutiana, Porto Alegre, n. 1, p. 51-103, 1986.

LÓPEZ-GAMUNDÍ O. Permian plate margin volcanism and tuFFs in adjacent basins of west Gondwana: age constraints and common characteristics. **Journal of South American Earth Sciences**, v.22, p.227-238, 2006.

MAACK, R. Breves notícias sobre a geologia dos estados do Paraná e Santa Catarina. **Arquivos de Biologia e Tecnologia (IBPT)**, v.11, p.63-154, 1947.

MARQUES, L.S.; ERNESTO, M. **O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná.** In: MANTESSO NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.D.R.; NEVES, B.B.B. (Eds.). Geologia do continente sul americano evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo, Brasil: Beca, p. 245-263, 2005.

MEGLHIORATTI, T. Estratigrafia de seqüências das Formações Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto (Permiano, Bacia do Paraná) na porção nordeste do Paraná e centro-sul de São Paulo. 147 f. Dissertação (Mestrado em Geologia). Universidade Estadual Paulista, Rio Claro-São Paulo, 2006.

MENDES, J.C. A Formação Corumbataí na região do Rio Corumbataí (estratigrafa e descrição dos lamelibrânquios). **Boletim da Faculdade de Filosofa, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo (Série Geologia)**, v.145(8), p.1-119, 1952.

MENDES, J.C. **The Passa Dois Group.** In: Bigarella J.J., Becker R.D., Pinto I.D. (eds.). Problems in Brazilian Gondwana geology, Curitiba, Instituto de Geologia, p.119-166, 1967.

MENDES, J.C. Sobre os paleoambientes deposicionais do Grupo Passa Dois. **Revista do Instituto Geológico**, v. 5(1-2), p.15-24, 1984.

MILANI, E. J**. Comentários sobre a origem e a evolução tectônica da Bacia do Paraná.** In: MANTESSO NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.D.R.; NEVES, B.B.B. (Eds.). Geologia do continente sulamericano evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo, Brasil: Beca, p. 264279, 2005.

MILANI, E. J.; MELO, J. H. G.; PAULO ALVES DE SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, A. B. Bacia do Paraná. In: Cartas Estratigráficas. **Boletim de Geociências**, Petrobras, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007.

MILANI, E. J.; RAMOS, V. A. Orogenias Paleozóicas no domínio sul-americano do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 28, n. 4, p-473-484, 1998.

MOURA, A.K.S., SANTOS, A.L.S.; CITÓ, A. M. G. L. Otimização de Metodologia para Fracionamento Cromatográfico da Matéria Orgânica de Óleo Cru e Extratos de Rochas. **XIII Congresso De Geoquímica dos países de Língua Portuguesa**, p. 1, 2015.

NASCIMENTO, C. A.; SOUZA, E. S.; MARTINS, L. L.; RIBEIRO, H. J. P. S.; SANTOS, V. H.; RODRIGUES, R. Changes in depositional paleoenvironment of black shales in the Permian Irati Formation (Parana´ Basin, Brazil): Geochemical evidence and aromatic biomarkers. **Marine and Petroleum Geology**, v. 126, p. 104917, 2021.

NEREGATO, R. Estudo palinológico das Formações Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto nos furos de sondagem SP-23-PR e SP-58-PR, centro-norte do Paraná (Permiano, Bacia do Paraná). 107 f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Estadual Paulista, Rio Claro-São Paulo, 2007

PAN, C.; PENG, D.; ZHANG, M.; YU, L.; SHENG, G.; FU, J. Distribution and isomerization of C_{31}-C_{35} homohopanes and C_{29} steranes in oligocene saline lacustrine sediments from Qaidam Basin, Northwest China. **Organic Geochemistry**, v.39, p. 646-657, 2008.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History**. v.1, Ed. 2nd, Cambridge University Press. 2005.

PETRI, S.; COIMBRA, A M. Estruturas sedimentares das Formações Irati e Estrada Nova (Permiano) e sua contribuição para a elucidação dos seus paleoambientes geradores, Brasil. In: **Actas 5º Congr. Latino-Americano de Geologia**, v.2: p.353-371, 1982.

ROCHA-CAMPOS, A.C.; BASEI, M.A.; NUTMAN, A.P.; KLEIMAN, L.E.; VARELA, R.; LLAMBIAS, E.; CANILE, F.M.; ROSA, O.C.R. 30 million years of Permian volcanism recorded in the Choiyoi igneous province (W Argentina) and their source for younger ash fall deposits in the Paraná Basin: SHRIMP U-Pb zircon geochronology evidence. **Gondwana Research**, v.19, p 509-523, 2011.

ROHN, R. A Estratigrafia da Formação Teresina (Permiano, Bacia do Paraná) de acordo com furos de sondagem entre Anhembi (SP) e Ortigueira (PR). **Ciência-Técnica-Petróleo, Seção: Exploração de Petróleo**, v. 20, p. 209- 218, 2001.

SCHNEIDER, R. L.; MULHMANN, H.; TOMMASI, E., MEDEIROS, R. A., DAEMON, R. F., NOGUEIRA, A. A. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: **Congresso Brasileiro de Geologia**, Porto Alegre. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Geologia, v.1, p. 41-65, 1974.

SILVA, D. R. A.; MIZUSAKI, A. M.; ANJOS, S. M. C.; CONCEIÇÃO, R. V. O Método Radiométrico Rb-Sr Aplicado em Rochas Sedimentares o Exemplo da Bacia do Paraná, Brasil. **Pesquisa de Geociências**, v. 33, n.1, 83-100, 2006.

SILVA, T. F.; AZEVEDO, D. A.; RANGEL, M. D.; FONTES, R. A.; NETO, F. R. A. Effect of biodegradation on biomarkers released from asphaltenes. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 1249-1257, 2008.

SOARES, P.C.; LANDIM, P. MB., Aspectos regionais da estratigrafia da Bacia do Paraná no seu flanco nordeste. In: **Anais 27º Cong. Bras. Geologia**, Aracaju, v.1, p. 243-296, 1973.

SOUSA, S. H. M.; SUGUI, K. e CASTRO, J. C., 1991. Sedimentary fácies of de Estrada Nova and Corumbataí Formation (Late Peleozoic of the Paraná Basin) in the State of São Paulo, Brazil. In: 7 International Gondwana Symposium, São Paulo, 161-172.

SOUSA, S.H.M. Fácies sedimentares das Formações Estrada Nova e Corumbataí no Estado de São Paulo. São Paulo, SP. (Dissertação de Mestrado), IG-USP, p. 142, 1985.

SUGUIO, K.; SALATI, E.; BARCELOS, J.H., Calcários oolíticos de Taguaí (SP) e seu possível significado paleoambiental na deposição da Formação Estrada Nova. **Rev. Brasil. Geoc**., v.4, p.142-166, 1974.

TAO, S.; WANG, C.; DU, J.; LIU, L.; CHEN, Z. Geochemical applications of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China. **Marine and Petroleum Geology**, v. 67, p. 460-467, 2015.

WANG, C. YANG, E. A. L. **Petroleum biomarker for oil spill characterization and source identification** Z. Wang, S. Stout (Eds.), Oil Spill Environmental Forensics, Academic Press, Oxford, 2007.

WANKE, A. Karoo-Etendeka unconformites in NW Namibia and their tectonic implications. PhD Thesis, Würzburg University, Würzburg, p.116, 2000.

WARREN, L.C.; ASSINE, M.L.; SIMÕES, M. G.; RICCOMINI, C.; LUÍS EDUARDO ANELLI, L.E. A Formação Serra Alta, Permiano, no centro-leste do Estado de São Paulo, Bacia do Paraná, Brasil. **Brazilian Journal of Geology**, 45(1), p.109-126, 2015.

WASHBURNE, H. R., **Petroleum geology of the State of São Paulo**. São Paulo, p. 272, 1930.
ZAINE, M. F., Uma barreira geográfica no Paleozóico Superior na região de Fartura, S . Universidade de São Paulo (Dissertação de mestrado), p.89, 1980.

ZÁLAN, P. V.; WOLF, S.; ASTOLFI, M. A.; VIEIRA, I. S.; CONCEIÇÃO, J. C. J.; APPI, V.; SANTOS NETO, E. V.; CERQUEIRA, J. R.; MARQUES, A. The Paraná Basin, Brazil. In: LEIGHTON MW, KOLATA DR, OLTZ DF e EIDEL JJ (Eds.). Interior cratonic basins. **American Association of Petroleum Geologists Memoir**, v. 51: p. 681-708, 1990.

CAPÍTULO 3

ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS SATURADOS E CAROTENOIDES AROMÁTICOS EM AMOSTRA DE FOLHELHO DAS CAMADAS BATATEIRA, BACIA DO ARARIPE

Data de aceite: 01/01/2022

Artur Leal de Carvalho Barros
Laboratório de Geoquímica Orgânica - Universidade Federal do Piauí
Teresina-PI
http://lattes.cnpq.br/7318055745718661

Andrenilton Ferreira Silva
Laboratório de Geoquímica Orgânica - Universidade Federal do Piauí
Teresina-PI
http://lattes.cnpq.br/2465958411999260

Gustavo Rodrigues de Sousa Junior
Laboratório de Geoquímica Orgânica - Universidade Federal do Piauí
Teresina-PI
http://lattes.cnpq.br/7676488032110533

André Luiz Durante Spigolon
PETROBRAS, Centro de P&D, Seção de Geoquímica Orgânica, Brasil
Rio de Janeiro-RJ
http://lattes.cnpq.br/2850903913611466

Sidney Gonçalo de Lima
Laboratório de Geoquímica Orgânica - Universidade Federal do Piauí
Teresina-PI
http://lattes.cnpq.br/1655930426274093

RESUMO: As Camadas Batateiras, Formação Barbalha, representam o registro da implantação do primeiro sistema lacustre caracterizado por condições anóxicas da Bacia do Araripe. Este trabalho teve como objetivo avaliar a origem o grau de evolução térmica, bem como o paleoambiente deposicional da matéria orgânica presente em folhelhos das Camadas Batateiras. A amostra foi submetida ao processo de extração de matéria orgânica, seguido de fracionamento em coluna aberta. A análise das diferentes classes de compostos, tais como: n-alcanos, esteranos e hopanos, ββ-hopanos e hopenos, carotenóides aromáticos e seus derivados, foi possível sugerir que a matéria orgânica possui condições de baixa evolução térmicas e anóxicas de deposição, que permitiram uma melhor preservação da matéria orgânica de origem lacustre, depositada em condições salinas e em coluna de água estratificada.

PALAVRAS-CHAVE: Camadas Batateiras; β-carotadieno; Hopenos; Carotenoides Aromáticos.

ANALYSIS OF SATURATED HYDROCARBONS AND AROMATIC CAROTENOIDS IN LEAF SAMPLE OF THE BATATEIRA BEDS, ARARIPE BASIN

ABSTRACT: The Batateiras Beds, Barbalha Formation, represent the record of the implementation of the first lacustrine system characterized by anoxic conditions of the Araripe Basin. This work aimed to evaluate the origin of organic matter, the degree of thermal evolution, as well as the depositional paleoenvironment and a sample of the Batateira Beds. The sample was submitted to the process of organic matter extraction followed by fractionation in open column. The analysis of *n*-alkanes, steranes and hopanes, ββ-hopanes and hopenes, aromatic

carotenoids and their derivatives, allowed us to suggest that organic matter had low evolution thermal, anoxic depositional conditions which allowed a better preservation of the organic matter of lacustrine origin, deposited under saline conditions and in a stratified water column.
KEYWORDS: Batateiras Beds; β-carotadiene; Hopenes; Aromatic Carotenoids.

1 | INTRODUÇÃO

Com uma área de aproximadamente 9000 km^2, a Bacia do Araripe (Fig. 1) é considerada como a maior bacia sedimentar do interior do Nordeste brasileiro e está localizada entre os estados do Ceará, Pernambuco e Piauí. Sua origem está relacionada aos eventos de rifteamento do supercontinente Gondowana e a abertura do oceano Atlântico Sul (Assine, 2007; Assine et al., 2014; Chagas et al., 2007).

A Formação Barbalha é constituída por um conjunto de camadas depositadas na era neoaptiana e constituí a sequência neoaptiana-eoalbiana da Bacia do Araripe, juntamente com a Formação Santana, possuindo um dos principais marcos estratigráficos da bacia, as Camadas Batateiras (Assine, 2007; Assine et al., 2014; Chagas et al., 2007).

As Camadas Batateiras evidenciam a implantação do primeiro sistema lacustre, caracterizado por condições de anoxia da bacia, e são bastante utilizadas em estudos geológicos por apresentar características litológicas facilmente diferenciadas de outros intervalos presentes na Bacia do Araripe, bem como ser cronocorrelata com as Camadas Tariri, Bacia do Ceará e com as Camadas Ponta do Tubarão da Bacia Potiguar (Hashimoto et al., 1987; Assine, 2007; Rios-Netto et al., 2012). Além disso, as Camadas Batateira possuem rochas geradoras com alto potencial gerador de hidrocarbonetos e representa um ciclo transgressivo-regressivo incompleto no topo da Bacia do Araripe (Assine, 2007; Spigolon et al., 2015; Spigolon, 2014; Spigolon et al., 2018).

O objetivo deste trabalho foi realizar a análise de biomarcadores saturados e carotenoides aromáticos em amostra de folhelho betuminoso da Formação Barbalha (Camadas Batateiras), Bacia do Araripe, com o intuito de avaliar a origem da matéria orgânica, o grau de evolução térmica, bem como paleoambiente deposicional.

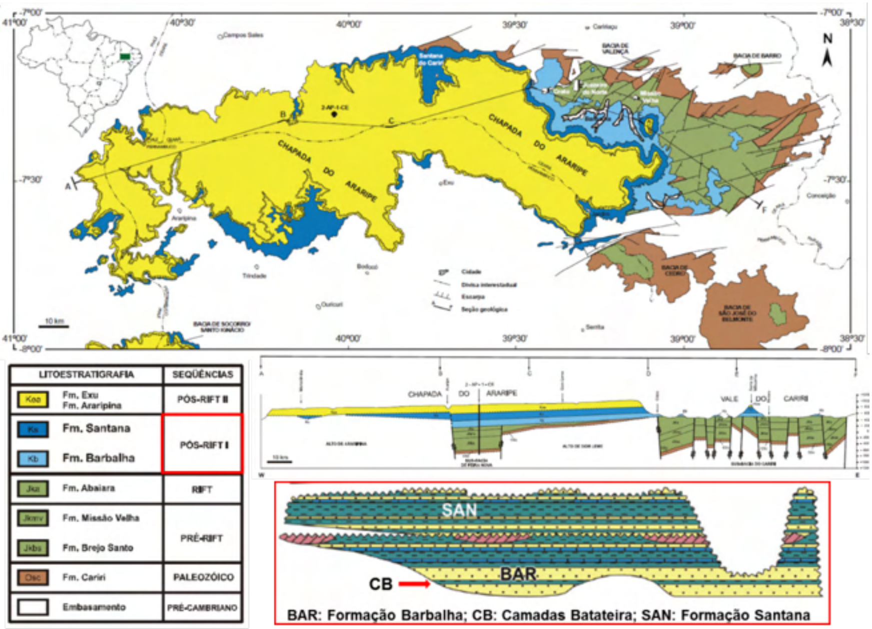


Figura 1. Mapa geológico da Bacia do Araripe, em destaque a estratigrafia da sequência Pós-Rift I, identificando as Formações Barbalha, Santana e as Camadas Batateiras. Fonte: Modificado de Spigolon et al.,2015.

2 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A amostra foi coletada no túnel da obra transposição do Rio São Francisco na região de Sítio Cabeceiras, Município de Barbalha (CE), latitude (UTM) 9189441, longitude (UTM) 462275. Aproximadamente 30 gramas de rocha, foi submetida à extração da matéria orgânica em um sistema do tipo Soxhlet, utilizando como solvente extrator Diclorometano/Metanol (12%) durante 24 horas. Em seguida o extrato foi concentrado em um evaporador rotativo.

Cerca de 139,6 mg de extrato fracionado por cromatografia em coluna, utilizando como fase estacionária gel de sílica impregnada com nitrato de prata ($AgNO_3$) a 10%, eluída com *n*-Hexano, *n*-Hexano/Acetato de Etila (8%), Acetato de Etila/Metanol (5%), para a obtenção da fração de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares, respectivamente (Moura e Citó, 2015).

As frações saturadas e aromáticas foram analisadas por CG-EM, modelo GCMS-QP2010 SE, AOC-5000 auto injetor da Shimadz, utilizando uma coluna SLB-5MS, 30 m × 0,25 mm. Também foi feita análise em CG-EM/EM em um sistema ThermoScientific modelo TRACE GC Ultra, acoplado a um espectrômetro de massas TSQ Quantum XLS, Triplo Quadrupolo utilizando uma coluna EquityTM-1, PerkinElmer, 30 m x 0,25 mm.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta o rendimento percentual (em massa) das frações saturada, aromática e polar, obtido após processo cromatográfico clássico. Foi possível observar que a amostra apresentou uma porcentagem de compostos polares de 34,2 e um maior rendimento de fração aromática em relação aos saturados.

	SC-01
MOS[1] (mg)	0,588
Saturados (%)	5,9
Aromáticos (%)	18,2
Polares (%)	34,2
(S+A)/P[2]	0,71
S/A[3]	0,33

Tabela 1: Rendimentos obtido para as frações saturada, aromática e polar, e alguns parâmetros gerais.

[1] Matéria orgânica solúvel;

[2] (S+A)/P = (Saturados + Aromáticos)/Polares;

[3] (S/A) = Saturados/Aromáticos.

As razões de compostos saturados/aromáticos (S/A) e saturados+aromáticos/polares ((S+A)/P), fornecem informações a respeito da evolução térmica das amostras. Os valores de 0,33 e 0,71 para as razões (S/A) e ((S+A)/P), respectivamente, bem como a alta porcentagem de compostos polares, sugere uma baixa evolução térmica da amostra, uma vez os valores encontrados foram menores que 1. Altos percentuais de compostos polares indica que não houve craqueamento térmico eficiente do querogênio, sugerindo que a rocha geradora não sofreu estresse térmico suficiente para possibilitar a sua evolução termoquímica (Castro et al., 2017; Peters et al.,2005).

O valor obtido de matéria orgânica solúvel (MOS) foi de 0,588 mg (Tab.1), que corresponde a aproximadamente 2% em relação a quantidade de rocha utilizada, sugerindo uma boa quantidade de matéria orgânica presente na rocha, sugerindo que esta amostra possa ter um alto valor de Carbono Orgânico Total (COT). A análise de COT é utilizada para medir a quantidade de matéria orgânica presente nos sedimentos, possibilitando avaliar se uma determinada rocha possui potencial gerador de hidrocarbonetos (Curriale, 2017). Segundo Spigolon et al. (2014, 2015), em estudos realizados em amostras de aflorament pertencente as Camadas Batateiras, os valores de COT foram de aproximadamente 28,5% sugere-se que as rochas das Camadas Batateira, possuem uma grande quantidade de matéria orgânica, justificando valor encontrado de MOS

3.1 Indicadores para contribuição de matéria orgânica

Os hidrocarbonetos lineares (*n*-alcanos) são um dos principais compostos que constituem a fração saturada, podendo ter como precursores fito- e zooplânctons, algas, bactérias ou vegetais superiores. Apesar de não possuir um único precursor biológico, seus padrões de distribuições podem ser caracterizados devido à predominância de uma determinada faixa de hidrocarbonetos que depende da origem da matéria orgânica, e das possíveis alterações geoquímicas e/ou microbianas (Tissot e Welte, 1984; Peters et al.,2005). A Fig.2 apresenta o cromatograma de íons totais (TIC) da amostra estudada, bem como o cromatograma de íons monitorados *m/z* 85.

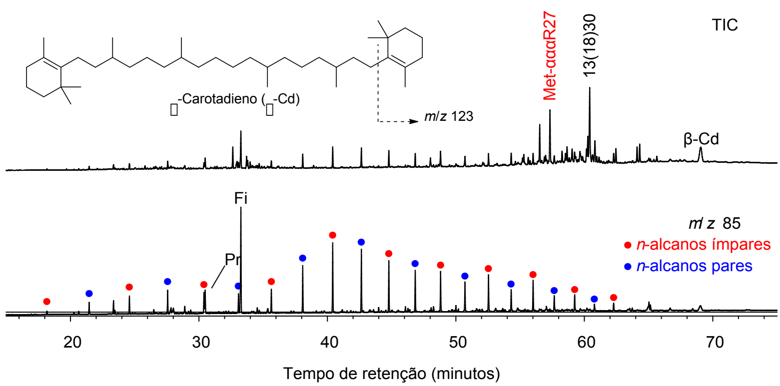


Figura 2. TIC da fração saturada da amostra estudada e cromatograma de íons monitorados *m/z* 85 para *n*-alcanos (β-carotadieno (β-Cd), com instauração apenas nos anéis).

O TIC apresenta uma baixa abundância relativa de *n*-alcanos, com alguns esteranos e hopanos sendo os sinais mais intensos no cromatograma. O *m*/*z* 85 apresenta uma distribuição essencialmente unimodal de *n*-alcanos que varia de *n*-C_{13} a *n*-C_{35}, com máximo em *n*-C_{21}, bem como uma predominância dos *n*-alcanos de maior massa molecular de C_{25} até C_{33} (Fig.2).

A predominância de hidrocarbonetos lineares com mais de 22 carbonos e maior abundância de *n*-alcanos de cadeia ímpar entre *n*-C_{23} e *n*-C_{31}, indica para a amostra uma contribuição relacionada a algas típicas de ambientes lacustres (Peters et al.,2005; Tissot e Welte, 1984; Castro et al. 2017).

A relação terrestre-aquático (TAR), o índice preferencial de carbono (CPI), bem como a predominância par-ímpar (OEP) são bastante utilizados como indicador de maturação e origem da matéria orgânica (Peters et al.,2005). Na amostra estudada a relação, Tabela 2, TAR>1, CPI aproximadamente 1,2, OEP(1) em torno de 1, e OEP(2) cerca de 1,4, são comuns em amostras com baixa evolução térmica, com contribuição de matéria orgânica

de plantas terrestres, tipicamente observadas em amostras de ambientes lacustres.

	SC-01
Parâmetros	**CG-EM**
[a] **P/F**	0,20
[b] **P/*n*-C_{17}**	1,22
[c] **F/*n*-C_{18}**	6,58
[d]**TAR**	1,39
[e] **CPI**	1,20
[f] **OEP (1)**	1,01
[g] **OEP (2)**	1,43
[h]**%C_{27}**	67,95
[i]**%C_{28}**	21,43
[j]**%C_{29}**	10,62
[k]**αααS27/(αααS27 +αααR27)**	0,19
[l]**αααR27/αααR29**	7,08
[m]**αββ/(αββ + ααα) C29**	0,28
[n]**H29/H30**	0,15
[h]**iG**	60,54

Tabela 2. Parâmetros calculados com base na distribuição dos *n*-alcanos, terpanos pentacíclicos e, esteranos para as amostras estudadas.

[a]**P/F**= pristano/fitano; [b]**P/*n*-C_{17}**= pristano/*n*-heptadecano; [c]**F/*n*-C_{18}**= fitano *n*-octadecano, [d]**TAR** =[(C_{27}+ C_{29} +C_{31})/(C_{15}+ C_{17} +C_{19}) [e]**CPI** = 1/2x [(C_{25}+ C_{27}+ C_{29}+ C_{31}+ C_{33})/ (C_{24}+ C_{26}+ C_{28}+ C_{30}+ C_{32})+(C_{25}+ C_{27}+ C_{29}+ C_{31}+ C_{33})/ (C_{24}+ C_{26}+ C_{28}+ C_{30}+ C_{32}+C_{34})]; [f]**OEP(1)**= (C_{21} + 6C_{23} + C_{25})/(4C_{22} + 4C_{24}); [g]**OEP(2)**= (C_{25} + 6C_{27} + C_{29})/(4C_{26} + 4C_{28}); [h]**%C_{27}**= [Σ%C_{27}/Σ(%C_{27} – %C_{29})]x100; [i]**%C_{28}**= [Σ%C_{28}/Σ(%C_{27} – %C_{29})]x100; [j]**%C_{29}**= [Σ%C_{29}/Σ(%C_{27} – %C_{29})]x100; [k]**αααS27/(αααS27 +αααR27)=** 5α(H),14α(H),17α(H)-S-colestano/(5α(H),14α(H),17α(H)-S-colestano+5α(H),14α(H),17α(H)-R-colestano) [l]**αααR27/αααR29=** 5α(H),14α(H),17α(H)- colestanos 20R/5α(H),14α(H),17α(H)-24-etilcolestano 20R; [m]**αββ/(αββ + ααα)** C29=5α(H),14β(H),17β(H)-24-etilcolestano/(5α(H),14β(H),17β(H)-24-etilcolestano+5α(H),14α(H),17α(H)-24-etilcolestano)**;** [n]**H29/H30= ;** [h]**iG**=100 x [Gamacerano/(Gamacerano +C30 17α(H),21β(H)-hopano)].

Os terpanos tricíclicos (TT) são comuns em extratos de rocha e de óleos e são utilizados para avaliar a contribuição de matéria orgânica, evolução térmica e correlação (Peters et al.,2005). Na amostra da camada batateira a série de TT varia de 18 a 26 átomos de carbono, com C_{22} e C_{25} abaixo do limite de detecção (Fig.3).

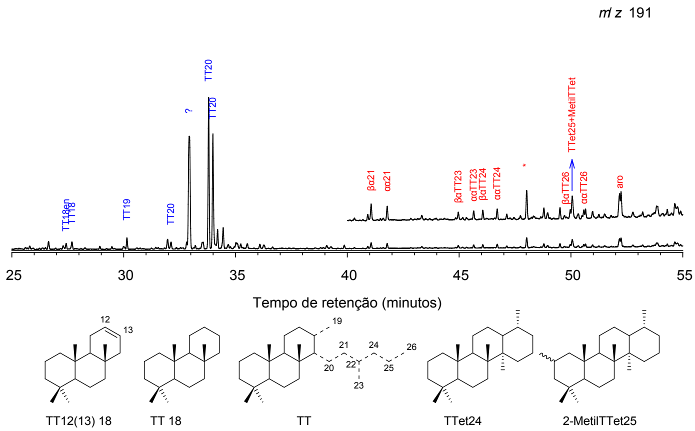


Figura 3. Distribuição de terpanos tricíclicos e tetracíclicos, monitorado pelo íon *m*/*z* 191.

Trabalhos anteriores sugerem que os terpanos tricíclicos C_{19} e C_{20}, são mais abundantes em amostras de origem terrestre, enquanto que C_{23} é dominante em amostras de origem marinha (Peters et al.,2005). A alta abundância de C_{19} e C_{20} na amostra também sugere matéria orgânica de origem terrestre.

3.2 Evolução térmica

O pristano (P) e o Fitano (F) são principalmente derivados da cadeia lateral, fitil da clorofila. Com o aumento da evolução térmica os valores das razões P/n-C_{17} e F/n-C_{18}, tendem a diminuir. Os valores encontrados 1,22 e 6,58, respectivamente, sugerem a baixa evolução térmica da amostra (Tab.2).

Tendo como precursor biológico o bacteriohopanotetrol presentes nas membranas celulares de organismo procarióticos, os terpanos pentaciclicos, também conhecidos como hopanos, possuem de 29 a 35 átomos de carbonos distribuídos em quatro anéis de seis carbonos e um anel pentacíclico (Thiel et al., 2003; Peters et al., 2005). Esses compostos podem ser identificados por CG-EM realizando o monitoramento do íon *m/z* 191 (Fig. 4).

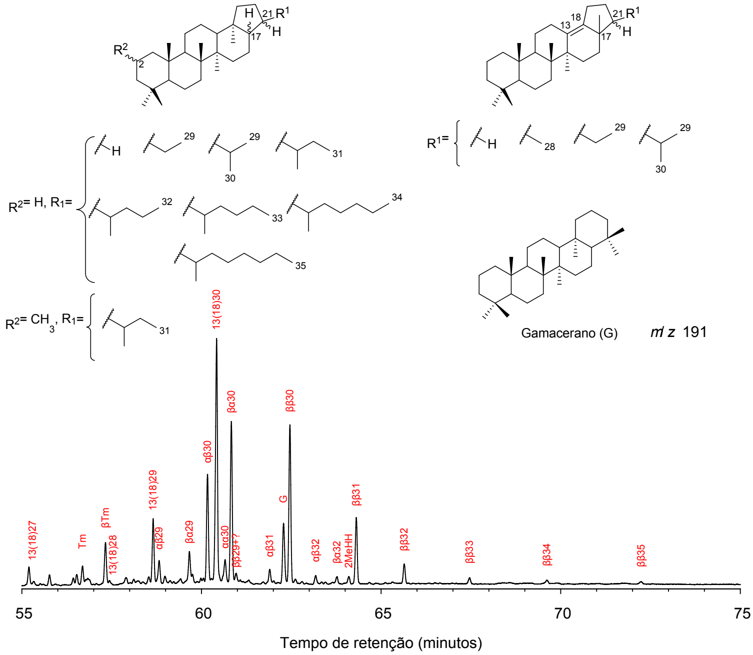


Figura 4. Identificação por CG-EM de hopanos pelo monitoramento do íon *m/z* 191.

Os hopanos possuem alguns centros assimétricos que sofrem alteração de configuração com o aumento de evolução térmica. O precursor biológico apresenta configuração 17β(H) e 21β(H), os quais com aumento de temperatura e pressão ocorre uma isomerização gerando a configuração βα e, em seguida αβ, desta forma é possível realizar cálculos de parâmetros para obter informações geoquímica a respeito da maturação da amostra (Wenger e Isaksen, 2002).

Analisando a Fig.4 foi possível identificar a presença do 17α(H) 22,29,30-trisnorhopano (Tm), bem como a ausência do 18α(H) 22,29,30-trisnorneohopano (Ts). A razão entre Ts/Tm é bastante utilizada para fornecer dados geoquímicos a respeito da maturação da amostra, uma vez que com o aumento da evolução térmica o Tm (configuração biológica) tende a ser convertido a Ts (configuração geológica) (Peters et al.,2005). Devido a ausência ou baixa abundância do Ts, não foi possível calcular a razão Ts/Tm, sugerindo a baixa evolução térmica da amostra, que pode ser sustentado ainda pela presença do 17β(H)22,29,30-trisnorhopano que possui a configuração biológica no C-17 e é considerado precursor do Tm.

Os esteranos são produtos diagenéticos, formados a partir da redução dos esteróis presentes na membrana plasmática de organismos eucarióticos, os quais foram incorporados aos sedimentos, sendo amplamente utilizados como indicadores de evolução térmica, ambiente deposicional e principalmente de fonte da matéria orgânica (Peters et al.,

2005; Grice e Eiserbeck, 2013).

A diferença de fonte, bem como a evolução térmica de uma amostra geológica pode afetar diretamente na distribuição dos esteranos. Formados por três anéis de seis carbonos e um anel de cinco, os esteranos mais comuns encontrados em sedimentos e óleos possuem de 27 a 29 átomos de carbono. Sendo o colestano com 27 átomos de carbonos, ergostano possuindo 28 átomos e o stigmastano com 29 átomos (Peters et al., 2005). A Fig. 5 apresenta a distribuição de esteranos para a amostra estudada, identificadas pelo monitoramento do íon *m/z* 217.

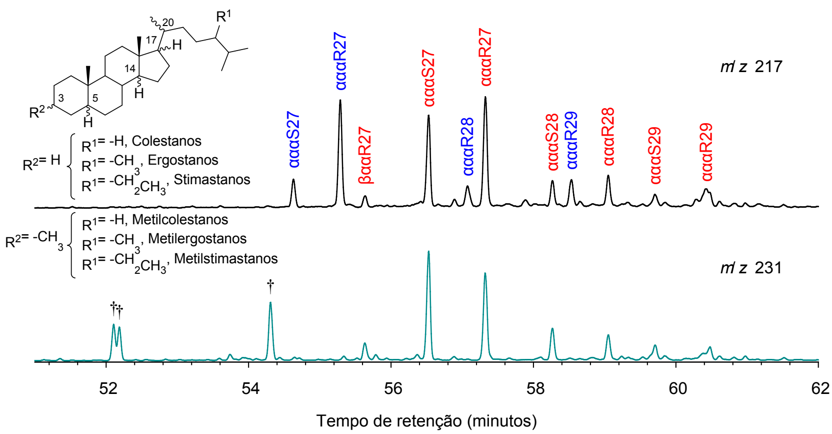


Figura 5. Distribuição de esteranos (azul) e metilesteranos (vermelho) identificados pelo monitoramento do íon *m/z* 217 e *m/z* 231 († *cross-talk* de esteranos aromáticos).

Os esteranos apresentam alguns centros assimétricos, sendo os C-5, C-14, C-17 e C-20, devido à presença desses centros esses compostos possuem uma grande diversidade de estereoisômeros. Durante o processo de catagênese e diagênese, os esteranos passam por rearranjos, em que a configuração biológica presente nos esteroides 5α(H), 14α(H), 17α(H), 20R é convertida para as configurações “αααR”, “αααS”, uma vez que são termodinamicamente mais estáveis, e as configurações “αββR” e“αββR” são que consideradas intermediárias (Schwarzbauer e Jovančićević, 2016; Peters et al., 2005)

Quanto a distribuição de esteranos, a exemplo dos hopanos, os sinais exibem essencialmente a configuração biológica e, em alguns casos, a configuração 5β pode ser observada (Fig.5).

3.3 Indicadores de fonte de matéria orgânica

Segundo a literatura, a predominância de esteranos C_{27} sugere matéria orgânica algal/planctônica, enquanto que esteranos C_{29} indica matéria orgânica derivada de plantas terrestres (Schwarzbauer e Jovančićević, 2016; Hatem et al., 2016).

Considerando os parâmetros e a distribuição dos esteranos (Fig. 5) observa-se

uma predominância de C_{27} e C_{28} em relações ao C_{29}, sugerindo uma matéria orgânica derivada de algas e/ou plânctons. A maior abundância do esterano αααR27 em relação ao αααR29 reflete na razão αααR27/αααR29, que apresentou o valor de 7,08 sugerindo baixa contribuição de matéria orgânica derivada de plantas terrestres.

Altas abundâncias de hopanos em relação à esteranos são comuns em ambientes não marinhos, uma vez que os hopanos em matéria orgânica de origem terrestre são derivados de bactérias do solo e de plantas superiores.

3.4 Indicadores redox e de ambiente deposicional

A razão pristano e fitano (P/F), fornece informações a respeito das condições redox do paleoambiente deposicional da rocha geradora. O pristano e o fitan são isoprenoides derivados, principalmente, da cadeia lateral da clorofila, onde sob condições de anoxia, a cadeia lateral produz o fitano e sob condições óxicas é produzido o pristano (Peters et al.,2005; Hatem et. al., 2016).

O valor encontrado para a razão P/F foi de 0,20, sugerindo ambiente deposicional carbonático anóxico durante o processo de deposição da matéria orgânica (Peters et al.,2005). Segundo Assine, 2007, o primeiro ciclo fluvial, denominado Camadas Batateira, corresponde a folhelhos betuminosos pretos, ricos em lâminas carbonáticas de origem algálica, o que está de acordo com o observado na amostra estudada. Outro indicativo que suporta um ambiente deposicional carbonático é a relação diasteranos/esterano. Na Fig. 6 verificou-se que a abundância de diasteranos estava abaixo do limite de detecção, indicando uma rocha carbonáticas ou uma rocha com baixo teor de agilominerais depositada sobre condições anóxicas.

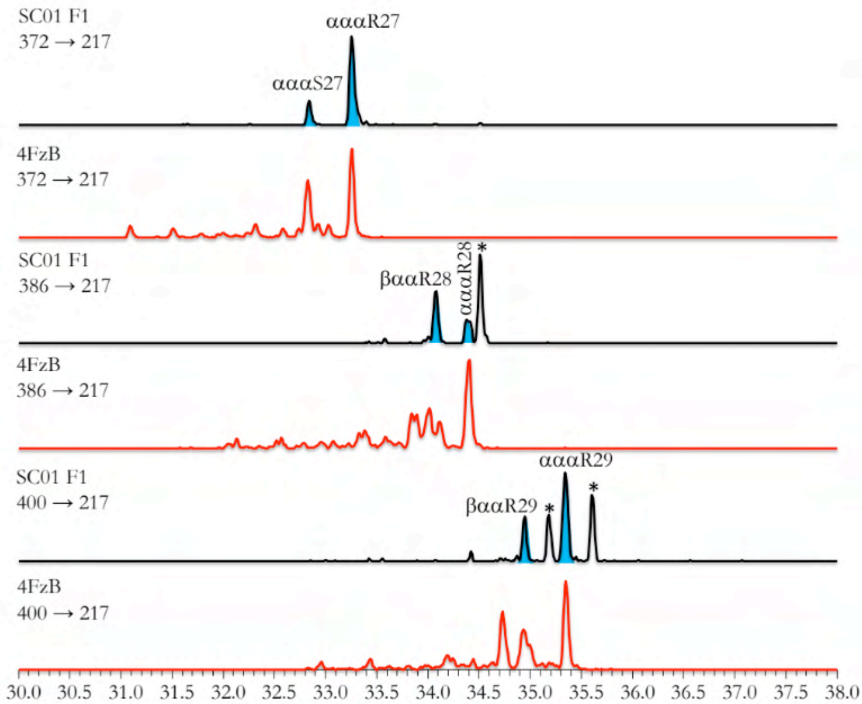


Figura 6. Análise MRM dos esteranos na amostra estudada (preto) comparada com uma amostra da Fazenda Belém, Bacia Potiguar (vermelho). *Cross-talk de metilesteranos.

Ainda foi identificado o gamacerano (G, Fig.4), produto diagenético derivado do tetraimanol presentes em organismos ciliados que proliferam em ambientes com coluna d’água estratificada pela diferença de salinidade (Sinninghe Damsté et al., 1995). O índice de gamacerano (iG) é calculado levando em consideração a abundância desse composto, sendo considerado baixo quando < 50, médio 50-60 e alto quando >60 (Sinninghe Damsté et al., 1995; Peters et al., 2005). Para a amostra estudada o iG (Tabela 2) foi de 60%, indicando ambiente deposicional salino.

As baixas relações P/F, junto com o alto índice de gamacerano sugere condições redutoras intensas no paleoambiente, acompanhada de uma coluna d’água estratificada provavelmente devido a salinidade.

O β-carotano, frequentemente co-ocorre com o gamacerano. O β-carotano é amplamente observado em amostras associadas à anoxia e à salinidade (Sousa Junior, 2013) normalmente de ambientes lacustres salinos ou marinho restrito. Na amostra estudada, foi identificado um sinal, cujo espectro de massas é consistente com a estrutura de um derivado do β-caroteno, o β-carotadieno (β-Cd). A presença desse derivado reflet tanto a salinidade do ambiente deposicional, quanto o baixo grau de evolução térmica da amostra, como indicado por outros parâmetros.

Uma série de hopenos rearranjados de 27 a 30 átomos de carbono, caracterizados como neohope-13(18)-enos foram identificados na amostra (Fig. 4). Sua presença pode ser explicada por desidratação e isomerização dos hopanois e hopenos. Segundo Sinninghe Damsté, (2014) esses compostos parecem estar relacionados à coluna d'água estratificada

Os carotenoides aromáticos são uma das classes de biomarcadores utilizados para demonstrar a importância da anoxia da zona fótica para a preservação da matéria orgânica (Aderoju e Bend, 2018). Por meio do monitoramento da somatória dos íons *m/z* 133+134 foi possível realizar a identificação dos carotenoides aromáticos e seus derivados (Fig. 8).

Para a amostra estudada das Camadas Batateiras, Formação Barbalha, foi identificado à presença do isorenieratano, renieratano, bem como alguns derivados diagenéticos como os aril isoprenoides e alguns carotenoides tri- e tetraromáticos (Fig.8).

O isorenieratano e o renieratano são derivados diagenéticos do isorenierateno e renierateno, respectivamente, presente em sulfobactérias verdes com pigmentação marrom, da família *Chlorobiacea* (isorenieratano) e *Chromatiaceae* (renieratano) (Brocks e Schaeffer, 2008; Sousa Júnior et al., 2013). Estes compostos utilizam seus precursores como pigmentos auxiliares para a captação de luz com o objetivo de realizar fotossínteses em ambientes aquáticos com baixa luminosidade. Desta forma, são utilizados para caracterizar condições anóxicas e euxínicas na zona fótica na preservação da matéria orgânica (Summons e Powell, 1987; Manske et al., 2005). Logo, pode-se indicar que a identificação desses compostos sugere zona fótica euxínica do ambiente deposicional para a amostra estudada da Formação Barbalha, Bacia do Araripe, bem como, justifica o fato da preservação da matéria orgânica.

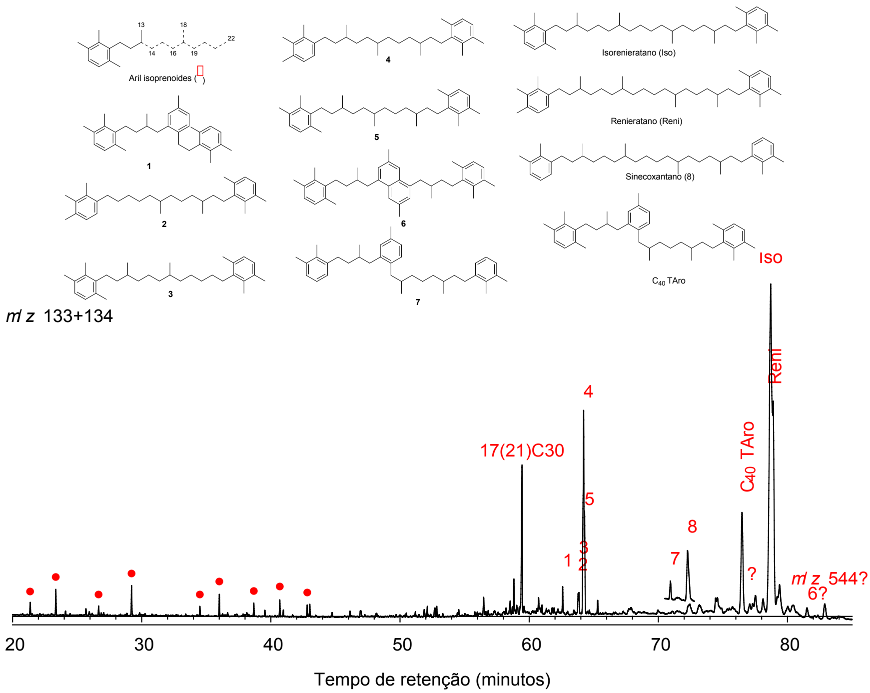


Figura 8. Distribuição dos carotenoides aromáticos e seus derivados, identificados pela somatória dos íons *m/z* 133+134.

4 | CONCLUSÃO

A distribuição de n-alcanos, a baixa relação P/F, a presença quase exclusiva de esteranos e hopanos com configuração biológica, bem como a presença de gamacerano, neohop-13(18)-enos, hop-17(21)-enos, β-carotadieno e vários derivados de carotenoides aromáticos indicam baixos níveis de evolução térmica para a matéria orgânica, bem como condições deposicionais anóxicas, o que permitiu uma melhor preservação da matéria orgânica de origem lacustre, depositadas sob condições salinas e em coluna d'água estratificada

AGRADECIMENTO

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPS) apoio financeiro, ao André Luiz Durante Spigolon (CENPES/PETROBRAS) pela amostra cedida para estudo, a Universidade Federal do Piauí e ao Laboratório de Geoquímica Orgânica pelo suporte técnico.

REFERÊNCIAS

ADEROJU, T., BEND, S. Reconstructing the palaeoecosystem and palaeodepositional environment within the Upper Devonian–Lower Mississippian Bakken Formation: A biomarker approach. **Organic Geochemistry**, 119, 91–100, 2018.

ASSINE, M. L. Bacia do Araripe. Boletim de Geociências da Petrobras, 17(2), 371-389, 2007.

ASSINE, M. L., PERINOTTO, J. A. J., CUSTÓDIO, M. A., NEUMANN, V. H., VAREJÃO, F. G., MESCOLOTTI, P.C. Sequências deposicionais do Andar Alagoas da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. Boletim de Geociências da Petrobras, 22(1), 3-28, 2014.Brito Neves, B. B., Santos, E. J., Van Schmus, W. R. 2000. Tectonic history of the Borborema Province, Northeastern Brazil. **International Geological Congress**, 31, 151-182.

BROCKS, J. J., SCHAEFFER, P. Okenane: a biomarker for purple sulfur bacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1640 Ma Barney Creek Formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 72(5), 1396–1414, 2008.

CASTRO, R. G., SILVA, T.L.S., FAMBRINI, G. L., SOUZA NETO, J. A., PEREIRA, R. Caracterização geoquímica de folhelhos betuminosos da formação Ipubi, bacia do Araripe, NE Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, 31(1),11-27, 2017.

CHAGAS, D. B., ASSINE, M. L., FREITAS, F. I. Facies sedimentares e ambientes deposicionais da Formação Barbalha no Vale do Cariri, Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. **Geociências**, 26(4),313-322, 2007.

CURRIALE, J. A. Total Organic Carbon (TOC), em **Encyclopedia of Petroleum Geoscience**. 1 ed. Geochemical Advisory Services: Texas. 2017.

GRICE, K.; EISERBECK, C. **The Analysis and Application of Biomarkers**. 12ed. Elsevier Ltd., 12, 2013.

HARTGERS, W. A., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., REQUEJO, A. G., ALLAN, J., HAYES, J. M., LING, Y., XIE, T. M., PRIMACK, J., DE LEEUW, J. W. A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids. **Organic Geochemistry**, 22(3–5), 703–725, 1994.

HASHIMOTO, A. T.; APPI, C. J.; SOLDAN, A. L.; CERQUEIRA, J. R. O neo-Alagoas nas bacias do Ceará, Araripe e Potiguar (Brasil): caracterização estratigráfica e paleoambiental. **Revista Brasileira de Geociências**, 17(2), 118-122, 1987.

HATEM, B. A., ABDULLAH, W. H., HAKIMI, M. H., MUSTAPHA, K. A. Origin of organic matter and paleoenvironment conditions of the Late Jurassic organic-rich shales from shabwah sub- basin (western Yemen): Constraints from petrology and biological markers. **Marine and Petroleum Geology**. 72, 83-97, 2016.

MANSKE, A. K., GLAESER, J., KUYPERS, M. M. M., OVERMANN, J. Physiologt and phylogeny of green sulfur bactéria forming a monospecific phototrophic assemblage at a depht of 100 meters in the Black Sea. **Applied and Environmental Microbiology**, 71, 8049-8060, 2005.

MOURA, A. K. S., CITÓ, A. M. G. L. Otimização de metodologia para fracionamento de extrato de rochas sedimentares da Bacia do Parnaíba, Formação Codó. Em: **XXIV Seminário de Iniciação Científic** , anais, Teresina, 2015.

PETERS, K. E., WALTERS, C. C., MOLDOWAN, J. M., **The Biomarker Guide**: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. v 1, 2nd. Cambridge: University Press, 2005.

RIOS-NETTO, A. M., PAULA-FREITAS, A. B. L., CARVALHO I. S., REGALI, M. S. P., BORGUI, L., FREITAS, F. I. Formalização estratigráfica do Membro Fundão, Formação Rio da Batateira, Cretáceo

Inferior da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, 42(2), 281-292, 2012.

SCHWARZBAUER, A.; JOVANČIĆEVIĆ, B. **From Biomolecules to Chemofossils**. 1. ed. Suíça: Springer, 2016.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., KENIG, F., KOOPMANS, M. P., KOSTER, J., SHOUTEN, S., HAYES, J. M, DE LEEUW, J. W. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 59, 1895-1900, 1995.

SINNINGHE DAMSTE, J. S., SCHOUTEN, S., VOLKMAN, J. K. C_{27}–C_{30} neohop-13(18)-enes and their saturated and aromatic derivatives in sediments: indicators for diagenesis and water column stratification **Geochimica et Cosmochimica Acta,** 133, 402-421, 2014.

SOUSA JÚNIOR, G. R. DE.; SANTOS, A. L. S.; DE LIMA, S. G.; LOPES, J. A. D.; REIS, F A. M.; NETO, E. V. S.; CHANG, H. K. Possible evidence of shallow anoxic zone during the deposition of Aptian source rocks based on aryl isoprenoids in petroleum from the Sergipe-Alagoas Basin, northeastern Brazil. **Organic Geochemistry**, 63, 94–104, 2013.

SPIGOLON, A. L. D. Investigação da composição e cinética de geração e expulsão de petróleo a partir de técnicas de maturação artificial para um querogênio do Tipo-I. Tese (Doutorado em Química). Rio de Janeiro: UFRJ, 2014.

SPIGOLON, A. L. D; ASSINE, M. L.; MENDONÇA FILHO, J.G. Rochas Potencialmente Geradoras De Petróleo Da Bacia Do Araripe, Ne-Brasil. Em: Congresso Brasileiro De Geologia, 49., 2018, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: SBG, 2018.

SPIGOLON, A. L. D., LEWAN, M. D., PENTEADO, H. L. B., COUTINHO, L. F. C., MENDONÇA FILHO, J. G. Evalution of the petroleum composition and quality with increasing thermal maturity as simulated by hydrous pyrolysis: a case study using a Brazilian source rock with Type I kerogen. Organic Geochemistry, 83(84),27-53, 2015.SummonS, R. E., Capon, R. J., 1988. Fossil steranes with unprecedented methylation in ring-A. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 52, 2733-2736.

SUMMONS, R. E., POWELL, T. G. Chlorobiaceae in paleozoic seas revealed by biological markers,isotopes ande geology. **Nature**,319,763-765, 1986.

THIEL, V., BLUMENBERG, M., PAPE, T., SEIFERT, R., MICHAELIS, W.Unexpected occurrence of hopanoids at gas seeps in the Black Sea. **Organic Geochemistry**, 34(1), 81–87, 2003.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**. v 1, 2nd. Berlin: Springer Verlag, 1984.

WENGER, L. M., ISAKSEN, G. H.Control of hydrocarbon seepage intensity on level of biodegradation in sea bottom sediments. **Organic Geochemistry**, 33(12), 1277–1292, 2002.

CAPÍTULO 4

APLICAÇÃO DOS CROMANS NA AVALIAÇÃO DA SALINIDADE E INFLUXO DE ÁGUA DOCE EM FOLHELHOS DA FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ

Data de aceite: 01/01/2022

Laercio Lopes Martins
Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)
Macaé, Rio de Janeiro, Brasil
https://orcid.org/0000-0001-6216-990X

Caroline Adolphsson do Nascimento
Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)
Macaé, Rio de Janeiro, Brasil
https://orcid.org/0000-0002-8199-5649

Georgiana Feitosa da Cruz
Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)
Macaé, Rio de Janeiro, Brasil
https://orcid.org/0000-0003-2116-2837

Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro
Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)
Macaé, Rio de Janeiro, Brasil
https://orcid.org/0000-0003-4568-0663

Eliane Soares de Souza
Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)
Macaé, Rio de Janeiro, Brasil
https://orcid.org/0000-0002-9374-3641

Hans-Martin Schulz
Seção de Geoquímica Orgânica, Centro Alemão de Pesquisas em Geociências (GFZ)
Potsdam, Brandemburgo, Alemanha
https://orcid.org/0000-0002-9192-8626

RESUMO: Os metiltrimetiltridecilcromans (MTTCs) são compostos oxigenados presentes em extratos orgânicos de sedimentos e óleos que variam do início do período Cambriano ao Quaternário. Estes vêm sendo aplicados com êxito para avaliar paleosalinidade, levando em consideração que os metil e dimetil MTTCs ocorrem em maior abundância em amostras depositadas em paleoambientes de alta salinidade. Neste trabalho, os MTTCs foram detectados por meio de análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) nos folhelhos betuminosos da Formação Irati (Cisuraliano - Permiano), Bacia do Paraná, coletados nos estados de São Paulo (na pedreira da Mineradora Amaral Machado, na cidade de Saltinho) e Paraná (na pedreira da SIX, na cidade de São Mateus do Sul). Até onde sabemos, foi a primeira vez que os cromans foram reportados em sedimentos da América do Sul. A alta abundância dos compostos metil, principalmente, e dos 5,8- e 7,8-dimetil MTTCs indicaram paleoambiente deposicional de alta salinidade para as amostras da base dos afloramentos, enquanto os trimetil MTTCs foram detectados independente da salinidade. Baseando-se nesta constatação, as razões trimetil/metil MTTCs (5,7,8-trimetil MTTC/8-metil MTTC) e croman [5,7,8-trimetil MTTC/(8-metil

MTTC + 5,8-dimetil MTTC + 7,8-dimetil MTTC + 5,7,8-trimetil MTTC)] aumentaram com a diminuição da salinidade em direção ao topo dos afloramentos, e, portanto, foram úteis para avaliar as mudanças nas condições de paleosalinidade das amostras da Formação Irati com o aumento de influxo de água doce
PALAVRAS-CHAVE: MTTC; Paleosalinidade; Paleoambiente deposicional; Folhelhos betuminosos; Formação Irati.

APPLICATION OF CHROMANS TO ASSESS THE SALINITY AND FRESHWATER INFLUX IN SHALES OF THE IRATI FORMATION, PARANÁ BASIN

ABSTRACT: Methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) are oxygenated compounds present in organic extracts of sediments and oils ranging from the early Cambrian to the Quaternary period. These compounds have been successfully applied to assess paleosalinity, taking into account that methyl and dimethyl MTTCs occur in greater abundance in samples deposited in high salinity paleoenvironments. In this work, MTTCs were detected by gas chromatography coupled to mass spectrometry analysis (GC-MS) in black shales from the Irati Formation (Cisuralian-Permian), Paraná Basin, collected in the states of São Paulo (from a quarry in the Amaral Machado Mining Company, near Saltinho city) and Paraná (from the quarry SIX, in the São Mateus do Sul city). To the best of our knowledge, this was the first time that chromans were reported in sediments from South America. The high abundance of methyl compounds, and of 5,8- and 7,8-dimethyl MTTCs indicated a high salinity depositional paleoenvironment for the samples from the base of the outcrops, while trimethyl MTTCs were detected regardless of salinity. Based on this, the ratios trimethyl/methyl MTTCs (5,7,8-trimethyl MTTC/8-methyl MTTC) and chroman [5,7,8-trimethyl MTTC/(8-methyl MTTC + 5,8-dimethyl MTTC + 7,8-dimethyl MTTC + 5,7,8-trimethyl MTTC)] increased with decreasing salinity towards the top of the outcrops, and therefore were useful in evaluating the changes in paleosalinity conditions of samples from the Irati Formation due to the increasing freshwater inflo .
KEYWORDS: MTTC; Paleosalinity; Depositional paleoenvironment; Black shales; Irati Formation.

1 | INTRODUÇÃO

Os metiltrimetiltridecilcromans *(methyltrimethyltridecylchromans*, MTTCs; **Figura 1**) pertencem a uma classe de componentes oxigenados frequentemente presentes em frações de hidrocarbonetos aromáticos do petróleo e de extratos orgânicos de rochas sedimentares desde o início do período Cambriano ao Quaternário (SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1987; SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1993; JIANG *et al.*, 2019b). Entre eles, os 8-metil MTTC, 5,8-dimetil MTTC, 7,8-dimetil MTTC e o 5,7,8-trimetil MTTC são os mais comumente encontrados, e também denominados de δ-MTTC, β-MTTC, γ-MTTC e α-MTTC, respectivamente (JIANG *et al.*, 2018b; JIANG *et al.*, 2019).

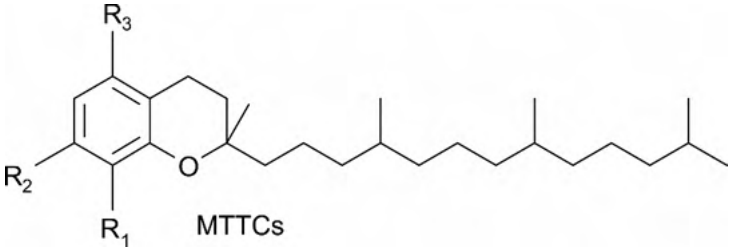


Figura 1. Estrutura química dos metiltrimetiltridecilcromans (MTTCs): 8-metil MTTC (R_1 = CH_3, R_2 = H, R_3 = H; $C_{27}H_{46}O$); 5,8-dimethil MTTC (R_1 = CH_3, R_2 = H, R_3 = CH_3; $C_{28}H_{49}O$); 7,8-dimetil MTTC (R_1 = CH_3, R_2 = CH_3, R_3 = H; $C_{28}H_{49}O$); 5,7,8-trimetil MTCC (R_1 = CH_3, R_2 = CH_3, R_3 = CH_3; $C_{29}H_{52}O$).

A origem dos cromans e sua rota bioquímica ainda não são totalmente conhecidas, sendo muito debatidas, e embora estes sejam estruturalmente relacionados aos tocoferóis, eles não parecem ser seus derivados diagenéticos (SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1987). Além disso, a ocorrência destes compostos não foi reportada em organismos vivos, o que tem intrigado ainda mais os geoquímicos (BARAK E RULLKÖTTER, 1997). Uma das possibilidades de origem é que os MTTCs ou seus precursores sejam diretamente biossintetizados por organismos fotossintéticos presentes na parte superior e fótica da coluna d'água (SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1993; KENIG *et al.*, 1995), o que é reforçada pelo seu número limitado de isômeros (SCHWARK *et al.*, 1998). Segundo Sinninghe Damsté et al. (1993), em períodos de aumento da salinidade (3,5 - 15%) nas águas superficiais, as condições dos organismos para produzir o metil e o dimetil cromans são mais favoráveis, enquanto em períodos de baixa salinidade, esses compostos ou seus precursores não são biossintetizados.

Outra possibilidade é que os MTTCs sejam produtos de reação de condensação, durante o início da diagênese, entre o fitol e os alquilfenóis (**Figura 2b**; LI *et al.,* 1995; TULIPANI *et al.*, 2013), originados respectivamente de plantas terrestres e de algas (TULIPANI *et al.*, 2015). Uma terceira possibilidade para a origem dos MTTCs é por meio das reações de ciclização dos alquilfenóis (BARAK E RULLKÖTTER, 1997). Jiang *et al.* (2018a) também propuseram que os MTTCs não se formariam nas partes altas ou baixas da coluna d'água estratificada, mas sim na porção da zona fótica euxínica, onde a variação da salinidade teria um papel essencial no controle da distribuição e abundância desses compostos.

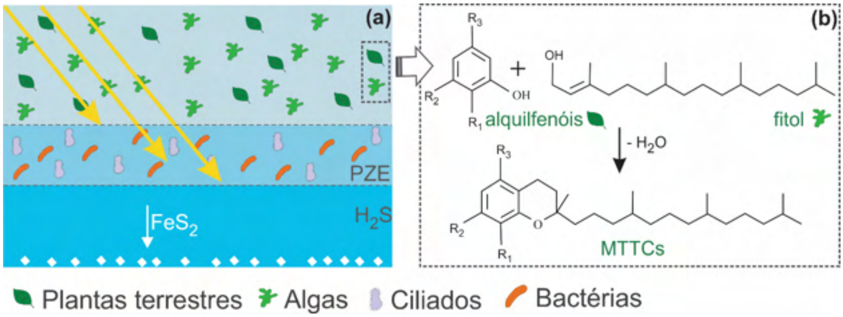


Figura 2. (a) Representação esquemática da coluna d'água, apresentando o fundo euxínico, a interface com a zona fótica euxínica (photic zone euxinia, PZE) e as águas superficiais com os organismos fotossintéticos autóctones (algas) e alóctones (terrígenos; modificado de Martin *et al.*, 2020a). (b) Mecanismo para gerar os cromans a partir da reação de condensação dos alquilfenóis e fitóis (modificado de L *et al.*, 1995; Tulipani *et al.*, 2015).

Sinninghe Damsté et al. (1987) foram os primeiros pesquisadores a identifica os cromans na geosfera a partir de amostras de extratos orgânicos de sedimentos que abrangiam desde o Permiano ao Pleistoceno. Eles observaram que amostras de paleoambientes deposicionais com salinidade normal apresentavam alta abundância do composto 5,7,8-trimetil MTTC e a ausência do composto 8-metil MTTC, enquanto amostras de paleoambientes hipersalinos apresentavam alta abundância deste último composto. A partir dessas observações, a razão 5,7,8-trimetil MTTC/8-metil MTTC foi sugerida como indicadora da ocorrência de hipersalinidade paleoambiental, com valores acima de 100 sugerindo paleoambientes com salinidade normal, e abaixo de 2, paleoambientes deposicionais hipersalinos. Desde então a abundância e distribuição dos MTTCs vêm sendo empiricamente utilizadas para se avaliar mudanças de paleosalinidade de águas superficiais durante a deposição de sedimentos (SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1989; SCHWARK e PUTTMAN, 1990; SINNINGHE DAMSTÉ *et al.,* 1993; SCHWARK *et al.*, 1998; GRICE *et al.*, 1998; SCHULZ *et al.*, 2002; BAO et al., 2009; WANG *et al.*, 2011; MARTINS *et al.*, 2020a; ZHANG *et al.*, 2021). Outra razão utilizada para este fim é a razão croman, definida como a razão entre o 5,7,8-trimetil MTTC sobre a soma de todos os metilados MTTC, que tende a aumentar com a diminuição da salinidade (SINNINGHE DAMSTÉ *et al.*, 1989).

O gráfico da razão croman versus a razão pristano/fitano (**Figura 3a**) foi estabelecido por Sinninghe Damsté et al. (1989) e Schwark et al. (1998) para distinguir paleoambientes marinhos com salinidade normal, de paleoambientes hipersalinos, sendo os hipersalinos caracterizados por valores de pristano/fitano menores que 0,2 e da razão croman menores que 0,5, enquanto condições normais são marcadas por valores de pristano/fitano maiores que 0,3 e da razão croman maiores que 0,4 (SCHWARK *et al.*, 1998). Além disso, Jiang et al. (2019b) propôs um diagrama ternário com a distribuição dos compostos mono-, di- e trimetil-MTTCs (**Figura 3b)** para classificar o paleoambiente deposicional de sedimentos

em normal salino, mesohalino e hipersalino, onde a salinidade aumenta concomitantemente com o aumento da abundância relativa dos compostos metil e dimetil-MTTCs (veja seta em vermelho na **Figura 3b**).

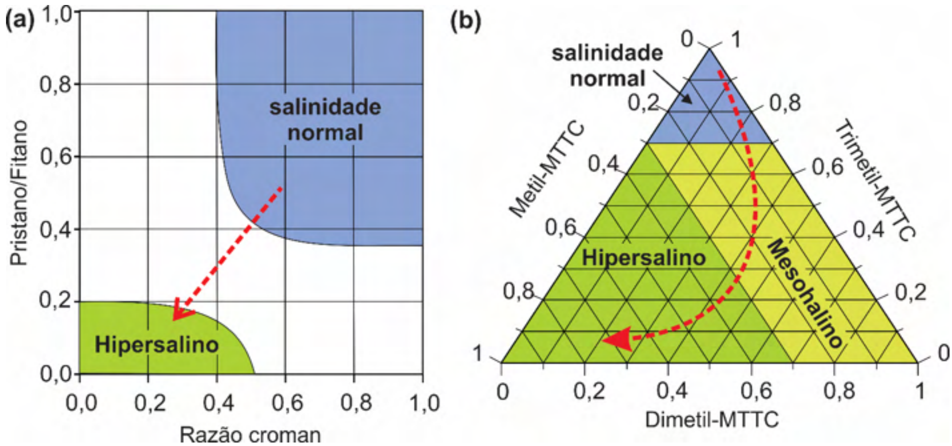


Figura 3. (a) Gráfico da razão croma *versus* a razão pristano/fitano para avaliação de paleosalinidade (adaptado de SCHWARK et al., 1998). (b) Gráfico ternário das abundâncias dos MTTCs para avaliar variações na paleosalinidade (adaptado de JIANG et al., 2019). As setas em vermelho indicam as tendências de aumento da salinidade, de ambientes deposicionais com salinidade normal a hipersalinos.

Além da utilização dos MTTCs para avaliar paleoambientes deposicionais, a razão entre os isômeros 5,8-dimetil e 7,8-dimetil MTTCs foi sugerida por Bao et al. (2009) para avaliar maturidade térmica. No entanto, Jiang et al. (2018b), ao avaliarem 154 amostras de rochas geradoras lacustres, demonstraram que a maturidade térmica não tem efeito significativo na porcentagem dos dimetil MTTCs e nem na razão 5,8-dimetil/7,8-dimetil MTTCs, e, portanto, esta não deve ser usada como parâmetro de maturidade. De acordo com Jiang et al. (2018b), a abundância relativa dos dimetil MTTCs é aparentemente dependente do paleoambiente deposicional, principalmente da paleosalinidade, mas a razão 5,8-dimetil/7,8-dimetil MTTCs aparenta não estar relacionada à essas condições de deposição.

Os MTTCs também têm sido utilizados para se avaliar a incursão de água doce e o *input* de matéria orgânica terrestre em paleoambientes marinhos estratificados (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1993; TULIPANI et al., 2015). Eles foram identificados pela primeira vez nas frações aromáticas de extratos orgânicos de folhelhos betuminosos da Formação Irati, Bacia do Paraná, em Martins et al. (2019) e Martins et al. (2020a). A coleta dessas amostras foi realizada numa pedreira na área da Mineradora Amaral Machado, perto da cidade de Saltinho em São Paulo, e na pedreira da Unidade de Industrialização de Xisto da Petrobrás (SIX), em São Mateus do Sul, Paraná (**Figura 3**). Até nosso conhecimento,

essa também foi a primeira vez que estes compostos foram reportados em sedimentos da América do Sul (JIANG et al., 2019a). Sua aplicação e significância para a avaliação de paleoambientes deposicionais, principalmente variações de salinidade e influxo de água doce, será apresentada neste trabalho.

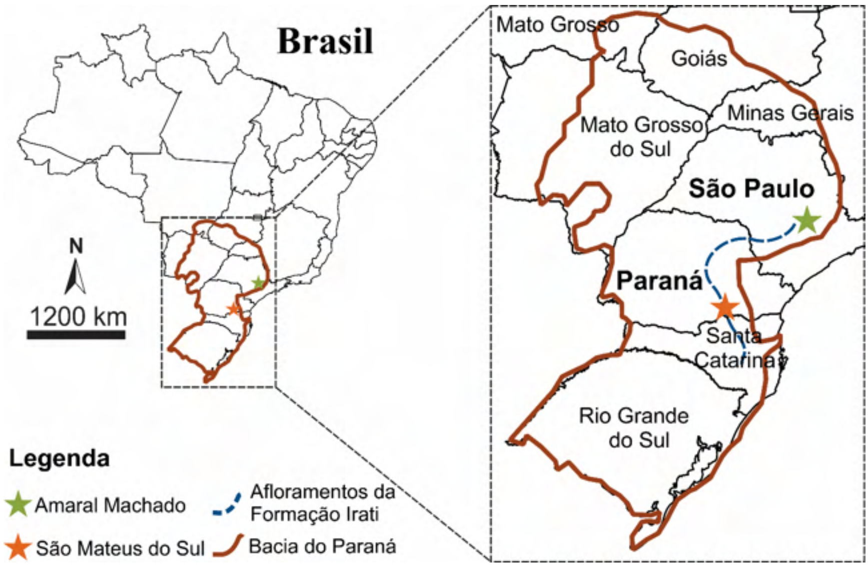


Figura 4. Localização geográfica da Bacia do Paraná e localidades das três áreas de amostragem onde ocorrem afloramentos da Formação Irati (modificado de Martins et al., 2021): pedreira da Mineradora Amaral Machado, próximo a cidade de Saltinho, no estado de São Paulo; pedreira da Unidade de Industrialização de Xisto da Petrobrás (SIX), na cidade de São Mateus do Sul, no estado do Paraná. As linhas em azul apresentam a ocorrência de afloramentos da Formação Irati na porção leste da bacia (CHAVES et al., 1988).

1.1 Contexto geológico: Formação Irati

A Formação Irati, Bacia do Paraná, foi depositada há cerca de 278,4 ± 2,2 milhões de anos (SANTOS et al., 2006), no limite do Artinskiano/Kunguriano do Cisuraliano (Permiano Inferior; Rocha-Campos *et al.*, 2011). Os folhelhos da Formação Irati e da Formação Whitehill (África do Sul), que são bioestratigraficamente correlacionados (STOLLHOFEN *et al.*, 2008), indicam a existência de um golfo interior anóxico.

A Formação Irati foi dividida em oito unidade quimioestratigráficas (A-H; Reis et al., 2018), baseando-se no tipo de matéria orgânica e nas características físico-químicas de deposição. Além disso, ocorrem duas unidades litoestratigráficas na Formação Irati: o Membro Taquaral, na parte inferior, composto principalmente por folhelhos marinhos; e o Membro Assistência, sobrejacente, composto principalmente por folhelhos intercalados com calcários e margas, onde se encontram os folhelhos betuminosos estudados no presente trabalho (unidades E, inferior, e H, superior; Reis et al., 2018). A deposição do Membro

Assistência é considerada resultado da alteração das condições redox e de salinidade em um paleoambiente marinho restrito (RODRIGUES et al., 2010; ALFERES et al., 2011).

Os folhelhos betuminosos da Formação Irati são compostos por matéria orgânica predominantemente de origem algal, resultando em um querogênio amorfo e liptinítico (CORREA DA SILVA e CORNFORD, 1985; MILANI et al., 2007). A Formação Irati é, em geral, termicamente imatura, mas atingiu a janela de geração de óleo em algumas áreas devido ao calor de intrusões de diabásio (ARAÚJO et al., 2005). Esta é também a rocha geradora do óleo pesado acumulado nos arenitos betuminosos da Formação Pirambóia (CERQUEIRA e SANTOS NETO, 1986; SANTOS et al., 2020).

2 | METODOLOGIA

2.1 Amostras

Foram utilizadas neste trabalho 17 amostras de folhelhos betuminosos da Formação Irati, coletadas em afloramentos localizados em duas regiões da Bacia do Paraná (**Figura 4**): dez amostras (SM 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 e 2.6; SM 3.1, 3.2, 3.5, 3.6 e 3.7) de dois diferentes horizontes estratigráficos, inferior e superior (referentes às unidades quimioestratigráfica E e H, respectivamente; Reis et al., 2018), da pedreira da SIX, na cidade de São Mateus do Sul (estado do Paraná); e sete amostras (AMa 1, 5, 7, 11, 17, 23 e 24) de uma pedreira da Mineradora Amaral Machado, na cidade de Saltinho (estado de São Paulo).

2.2 Extração e separação

As rochas foram trituradas e pulverizadas, e posteriormente o extrato orgânico foi obtido utilizando-se 300 mL de diclorometano como solvente (grau cromatográfico, Sigma Aldrich), num sistema Soxhlet por 48 horas. Os asfaltenos foram precipitados a partir de 50 mg de matéria orgânica solúvel (MOS). Os maltenos obtidos foram então concentrados e separados nas frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e NSO utilizando-se cromatografia líquida de média pressão (detalhes em Martins et l., 2021).

2.3 CG-DIC

As frações de compostos saturados foram analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-DIC) utilizando-se um equipamento Agilent 6890, equipado com uma coluna capilar HP-Ultra (50 m x 0,2 mm x 0,33 µm; detalhes em Martins et al., 2020a).

2.4 CG-EM

As frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), utilizando-se um cromatógrafo equipado com uma coluna capilar BPX5 (SGE; 50 m x 0,22 mm x 0,25 µm) e um espectrômetro de massas DSQ quadrupolo (Thermo Finnigan; detalhes em Martins et al.,

2020a). Androstano (5 mg mL^{-1}) e etilpireno (1 mg mL^{-1}) foram usados como padrão interno (PI) para a quantificação de biomarcadores saturados e aromáticos, respectivamente.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compostos 8-metil-MTTC, 5,8- e 7,8-dimetil-MTTC e 5,7,8-trimetil-MTTC foram identificados nas frações aromáticas dos extratos orgânicos dos folhelhos betuminosos da Formação Irati coletados nas regiões de Amaral Machado e São Mateus do Sul (veja os cromatogramas da soma *m/z* 121 + *m/z* 135 + *m/z* 149 na **Figura 5;** Martins et al., 2020a), através do monitoramento seletivo dos íons *m/z* 121, 135 e 149, respectivamente. Seus espectros são caracterizados pelo pico do íon base em *m/z* 121, 135, e 149, e pelo pico do íon molecular em m/z 386, 400 e 414, respectivamente (**Figura 6**; de acordo com Sinninghe Damsté et al., 1987).

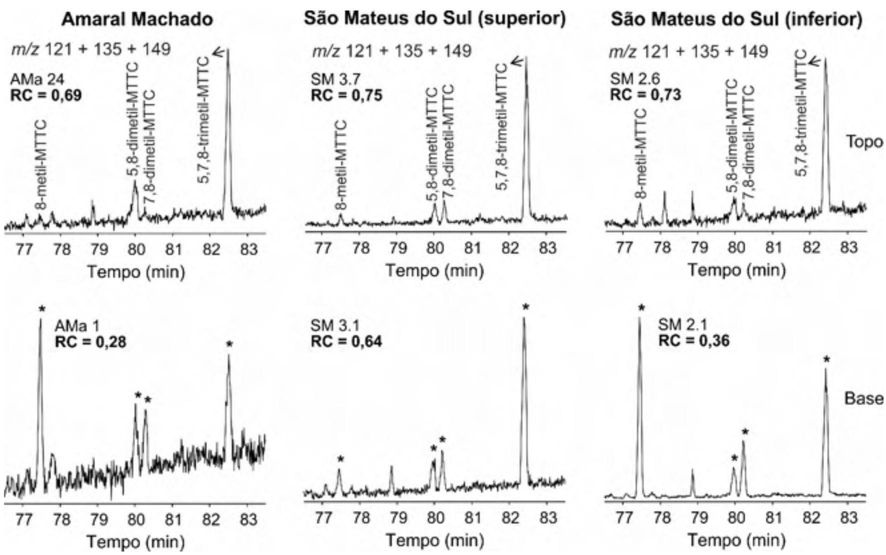


Figura 5. Soma dos cromatogramas de massas *m/z* 121 + 135 + 149 representativos para as amostras de folhelhos betuminosos da base e topo da Formação Irati coletados nas regiões da Amaral Machado e São Mateus do Sul (MARTINS et al., 2020a). RC: Razão croman calculada a partir das áreas dos picos dos MTTCs (5,7,8-trimetil-MTTC/soma dos MTTCs).

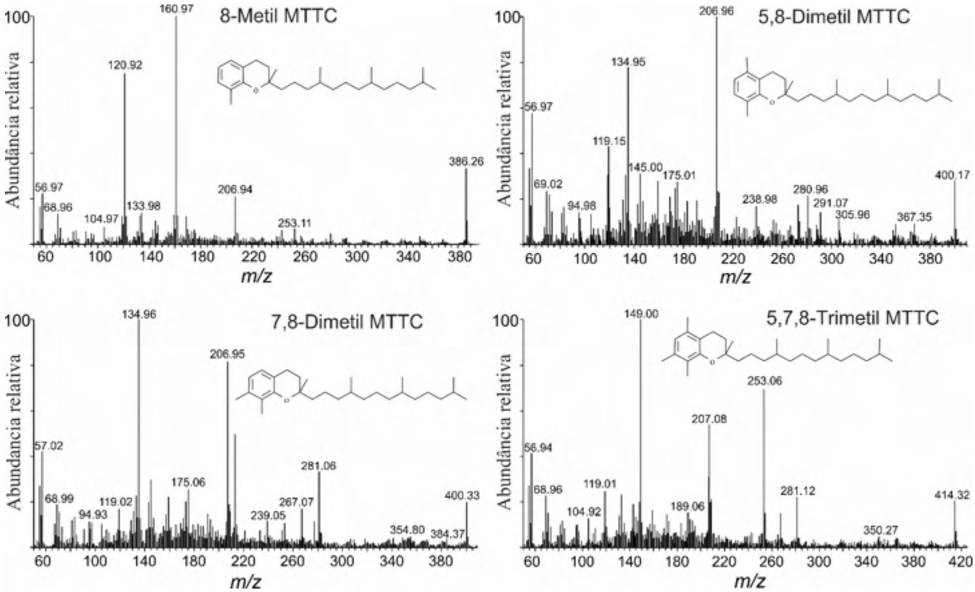


Figura 6. Espectros de massas dos compostos 8-metil-MTTC, 5,8- e 7,8-dimetil-MTTC e 5,7,8-trimetil-MTTC obtidos da amostra SM 2.1 (Martins et al., 2020a; comparados com os espectros apresentados em Sinninghe Damsté et al., 1987).

A **Figura 7** apresenta a variação da concentração dos compostos 8-metil MTTC, 5,8-dimetil MTTC, 7,8-dimetil MTTC e o 5,7,8-trimetil MTTC nas amostras coletadas na Amaral Machado e em São Mateus do Sul. Pode-se observar uma grande variação destas concentrações da base para o topo dos afloramentos, principalmente com relação ao metil e os dimetil-MTTCs, sobretudo na unidade E (inferior) de São Mateus e da Amaral Machado, o que indica variações na paleosalinidade. As amostras da base AMa 1, AMa 5 e SM 2.1 apresentam, notavelmente, as maiores concentrações do 8-metil-MTTC e também maiores concentrações dos dimetil-MTTCs (o que também pode ser observado nos cromatogramas da **Figura 5**), sugerindo paleoambientes deposicionais com alta salinidade (3,5 – 15 % de acordo com Sinninghe Damsté et al., 1993). Observa-se, também, que a concentração do 5,7,8-trimetil MTTC tem uma variação menos expressiva que a dos demais MTTCs, sendo estes detectados em alta abundância em toda as amostras (**Figura 5**), o que reforça a ideia de que estes compostos podem ser originados de organismos vivendo em condições tanto de baixa quanto alta de salinidade (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1987; DAMSTÉ et al., 1993).

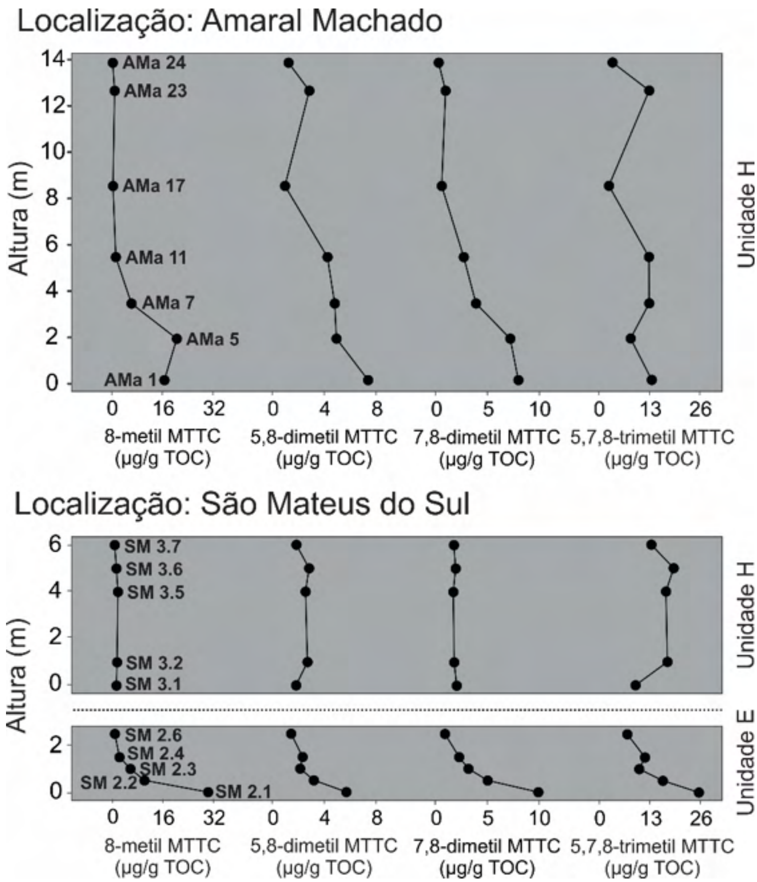


Figura 7. Variação da concentração dos compostos 8-metil MTTC, 5,8-dimetil MTTC, 7,8-dimetil MTTC e o 5,7,8-trimetil MTTC nas amostras estudadas de folhelhos betuminosos da Formação Irati.

A **Figura 8** apresenta o gráfico ternário para avaliação da paleosalinidade a partir da distribuição dos MTTCs. As amostras da unidade superior de São Mateus (unidade H) são menos salinas, enquanto as amostras da Amaral Machado e da unidade inferior de São Mateus (unidade E) apresentam uma grande variabilidade, como já observado na **Figura 7**. Neste caso, verifica-se uma maior paleosalinidade nas amostras da base do afloramento, sendo as amostras AMa 1, AMa 5 e SM 2.1 interpretadas como de paleoambientes deposicionais hipersalinos, enquanto as demais caem no campo dos paleoambientes mesohalinos, com exceção da amostra AMa 23, que se encontra na região de paleosalinidade normal. A diminuição da salinidade em direção ao topo dos afloramento foi atribuída, em trabalhos anteriores investigando o mesmo conjunto de amostras deste trabalho, ao influxo de água doce no Golfo Irati (MARTINS et al., 2019; MARTINS et al., 2020a,b; NASCIMENTO et al., 2021; MARTINS et al., 2021).

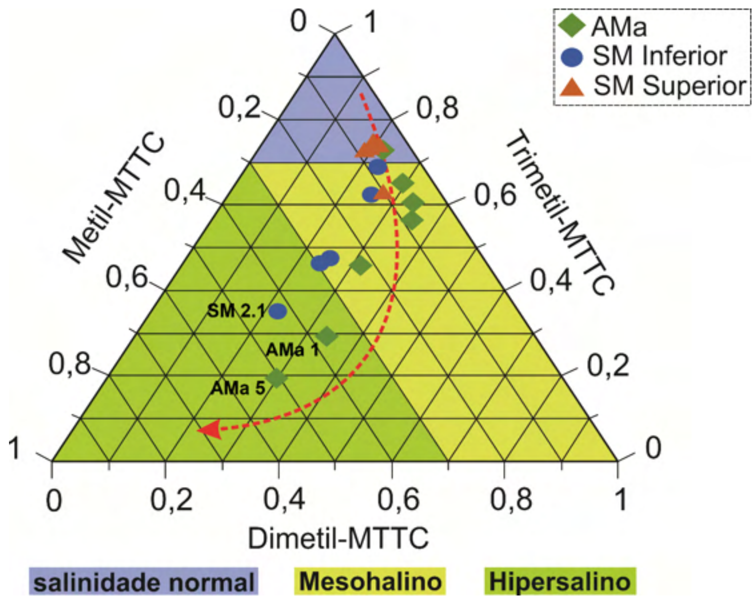


Figura 8. Diagrama ternário com a distribuição dos MTTCs para avaliação de paleosalinidade (JIANG et al., 2019b) das amostras estudadas de folhelhos betuminosos da Formação Irati coletadas em Amaral Machado (AMa), em São Mateus do Sul (SM). A seta tem vermelho indica a tendência de aumento da salinidade.

A **Tabela 1** apresenta parâmetros geoquímicos baseados na distribuição dos MTTCs, que foram sugeridos em trabalhos anteriores e são aqui calculados para as amostras estudadas de folhelhos betuminosos da Formação Irati. A razão trimetil/metil MTTCs (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1987) e a razão croman (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1989) são utilizadas para avaliar salinidade do paleoambiente de deposição, enquanto a razão 5,8-dimetil/7,8-dimetil MTTCs foi proposta para avaliar maturidade térmica (BAO et al., 2009). Observa-se uma grande variação dos valores destes parâmetros para as amostras da Formação Irati na **Tabela 1**, condizente com a variação da paleosalinidade apresentada anteriormente (**Figura 8**), e demonstrando que a razão 5,8-dimetil/7,8-dimetil pode ser influenciada por variaçõe físico-químicas no paleoambiente deposicional.

Amostras	trimetil/metil MTTCs	Razão croman	5,8-dimetil/7,8-dimetil MTTCs
AMa 1	0,79	0,29	0,90
AMa 5	0,38	0,20	0,67
AMa 7	2,03	0,46	1,20
AMa 11	10,12	0,61	1,52
AMa 17	6,87	0,57	1,61
AMa 23	14,11	0,73	2,88
AMa 24	11,79	0,65	4,19
SM 2.1	0,82	0,35	0,58
SM 2.2	1,57	0,47	0,64
SM 2.3	1,75	0,48	0,67
SM 2.4	5,01	0,63	1,02
SM 2.6	8,55	0,69	1,58
SM 3.1	6,34	0,63	0,89
SM 3.2	10,42	0,74	1,48
SM 3.5	8,72	0,73	1,47
SM 3.6	12,93	0,75	1,44
SM 3.7	14,51	0,74	1,03

Tabela 1. Parâmetros calculados baseados na distribuição dos MTTCs para as amostras estudadas de folhelhos betuminosos da Formação Irati (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1987; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1989; BAO et al., 2009).

Razão trimetil/metil MTTCs = 5,7,8-trimetil MTTC/8-dimetil; Razão croman = 5,7,8-trimetil MTTC/ (8-metil MTTC + 5,8-dimetil MTTC + 7,8-dimetil MTTC + 5,7,8-trimetil MTTC).

A **Figura 9** apresenta um gráfico com os valores da razão trimetil/metil MTTCs. Observa-se um aumento dessa razão da base para o topo nos dois afloramentos Corroborando os resultados anteriores, as amostras AMa 1, AMa 5 e SM 2.1 são caracterizadas como depositadas em paleoambiente deposicional hipersalino (trimetil/metil MTTCs < 2), além das amostras AMa 7, SM 2.2 e SM 2.3. (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1987). As demais amostras são classificadas como depositadas em paleoambiente deposicional de salinidade intermediária.

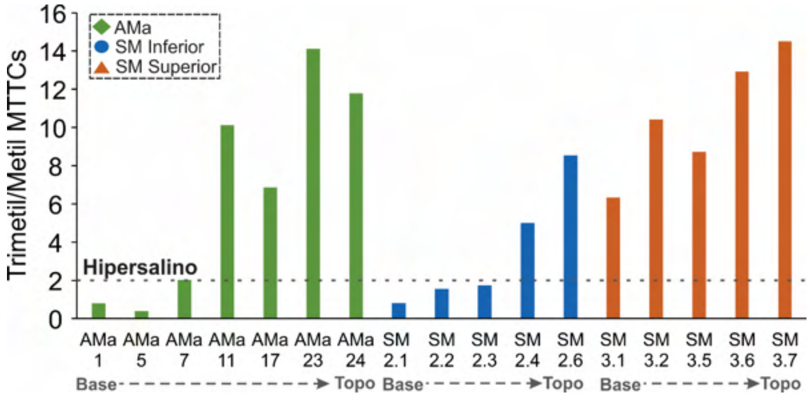


Figura 9. Gráfico de barra apresentando a variação da razão trimetil/metil MTTCs (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1987) para as amostras estudadas de folhelhos betuminosos da Formação Irati (da base para o topo) coletadas em Amaral Machado (AMa), São Mateus do Sul (SM; unidades inferior e superior). Amostras com valores da razão abaixo de 2 são consideradas de origem hipersalinas de acordo com Sinninghe Damsté et al. (1987).

Finalmente, os gráficos da Figura 10 apresentam a relação entre a razão croman e os parâmetros geoquímicos para a avaliação físico-química de paleoambientes deposicionais: pristano/fitano (SCHWARK et al., 1998) e índice de gamacerano (MARTINS et al., 2020a). Observa-se, na Figura 10a, que apenas as amostras AMa 1 e AMa 5 são classificada em paleoambiente hipersalino, sendo a AMa 7 e a SM 2.1 classificadas em mesohalinos, e as demais depositadas em paleoambiente de salinidade normal. Os valores do índice de gamacerano (Figura 10b) corroboram a baixa salinidade e/ou estratificação menos expressiva da coluna d'água nas amostras do topo dos afloramentos (AMa 23, 24; SM 2.4, 2.6; e SM 3.5, 3.6 e 3.7).

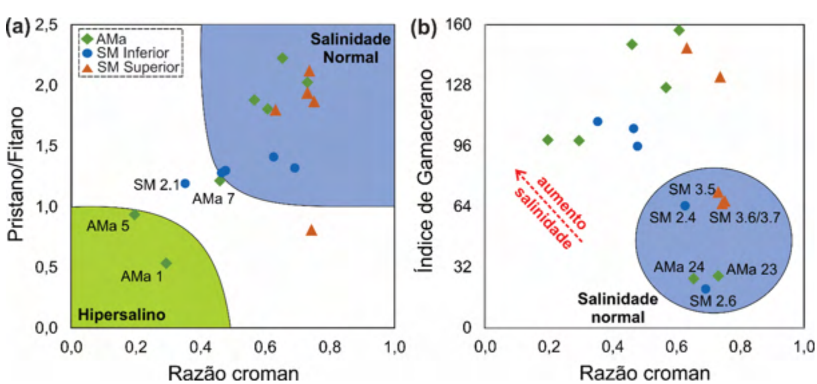


Figura 10. Gráficos da (a) razão croman *versus* Pristano/Fitano e (b) razão croman *versus* o índice de gamacerano (anteriormente apresentados em Martins et al., 2019 e Martins et al., 2020a) para as amostras estudadas de folhelhos betuminosos da Formação Irati (da base para o topo) coletadas em Amaral Machado (AMa) e São Mateus do Sul (SM; unidades inferior e superior). A seta em vermelho indica a tendência de aumento de salinidade para altos valores do índice de gamacerano e baixos valores da razão croman.

4 | CONCLUSÕES

Os compostos metiltrimetiltridecilcromans (MTTCs) demonstraram ser de grande relevância na avaliação do paleoambiente deposicional das amostras estudadas da Formação Irati a partir da abundância relativa da sua série de compostos. Os dados apresentados no presente trabalho corroboram a constatação de que altas abundâncias dos compostos metil e dimetil MTTCs indicam paleoambiente deposicional de alta salinidade, como observado nas amostras da base dos afloramentos, enquanto os trimetil MTTCs podem estar presentes independente da salinidade.

A razões trimetil/metil MTTCs e croman se mostraram úteis para a avaliação das mudanças nas condições de paleosalinidade dos ambientes de deposição dos folhelhos betuminosos da Formação Irati, onde o aumento destas indicou diminuição da salinidade, provavelmente devido ao influxo de água doce no Golfo Irati

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pelo GFZ Centro Alemão de Pesquisas em Geociências (Potsdam, Alemanha) e pela Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF, Macaé, Brasil). Os autores são gratos à colaboração da equipe do setor de Geoquímica Orgânica do GFZ, em especial a Anke Kaminsky e a Cornelia Karger. Os autores agradecem, também, à BG E&P Ltda, atual subsidiária da Shell Brasil Petróleo Ltda., pelo financiamento para a coleta das amostras, que foi possibilitada pelo "Comitê de Pesquisa de Investimentos em Desenvolvimentos", juntamente com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), baseada na aplicação de recursos (cláusula dos contratos de P&D na Exploração e Produção de Petróleo no Brasil). Os autores agradecem, ainda, à CAPES, pela bolsa concedida à Nascimento, C. A (Código 001) e à FAPERJ, pelos auxílios concedidos ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Reservatório e de Exploração (PPGERE) (Processos Nº E-26/210.760/2019 e E-26/210.163/2021).

REFERÊNCIAS

ALFERES, C.L.F.; RODRIGUES, R.; PEREIRA, E. **Geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati, na área de São Mateus do Sul (PR), Brasil.** Geochimica Brasiliensis, v. 25, p. 47-54, 2011.

ARAÚJO, C.C.; YAMAMOTO, J.K.; ROSTIROLLA, S.P.; MADRUCCI, V.; TANKARD, A. **Tar sandstones in the Paraná Basin of Brazil: structural and magmatic controls of hydrocarbon charge.** Marine and Petroleum Geology, v. 22, p. 671-685, 2005.

BAO, J.P.; ZHU, C.S.; MA, A.L. **The relationship between methylated chromans and maturity of organic matter in the source rocks from Jianghan hypersaline basin.** Science in China, v. 52, p. 34-41, 2009.

BARAKAT, A.O.; RULLKÖTTER, J. **A comparative study of molecular paleosalinity indicators: Chromans, tocopherols and C20 isoprenoid thiophenes in Miocene lake sediments (Nördlinger Ries, Southern Germany).** Aquatic Geochemistry, v. 3, p. 169-190, 1997.

CERQUEIRA, J.R.; SANTOS NETO, E.V. **Papel das intrusões de diabásio no processo de geração de hidrocarbonetos na Bacia do Paraná.** 3° Congresso Brasileiro de Petróleo, Óleo e Gás: Cruzando novas fronteiras, v. 73, p. 1-15, 1986.

CHAVES, H.A.F.; REZENDE, J.; PORTO ALEGRE, H.K. **Geoestatística aplicada à pesquisa do xisto, Formacão Irati, São Mateus do Sul, Paraná.** Boletim de Geociências da Petrobras, v. 2, p. 209-215, 1988.

CORREA DA SILVA, Z.C.; CORNFORD, C. **The kerogen type, depositional environment and maturity, of the Irati Shale, Upper Permian of Paraná Basin, Southern Brazil.** Organic Geochemistry, v. 8, p. 399-411, 1985.

GRICE, K.; SCHOUTEN, S.; NISSENBAUM, A.; CHARRACH, J.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S. **A remarkable paradox: Sulfurised freshwater algal (Botryococcus braunii) lipids in an ancient hypersaline euxinic ecosystem.** Organic Geochemistry, v. 28, p. 195-216, 1998.

JIANG, K.; LIN, C.; CAI, C.; ZHANG, X.; HUANG, S.; FAN, Z. **Current Status and Challenges of Methyltrimethyltridecylchromans Research in Source Rocks and Crude Oils.** ACS Omega, v. 4, p. 9835-9842, 2019a.

JIANG, K.; LIN, C.; PENG, L.; ZHANG, X.; CAI, C. **Methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) in lacustrine sediments in the northern Bohai Bay Basin, China.** Organic Geochemistry, v. 133, p. 1-9, 2019b.

JIANG, K.; LIN, C.; ZHANG, X.; CAI, C.; Xiao, F.; HE, W.; PENG, LI. **Variations in abundance and distribution of methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) in sediments from saline lacustrine settings in Cenozoic lacustrine basins, China.** Organic Geochemistry, v. 121, p. 58-67, 2018.

JIANG, K.; LIN, C.; LI, H.; CHEN, Q. **Effect of paleosalinity and maturity on the distribution of dimethyl-MTTCs.** Petroleum Science and Technology, v. 36, p. 2037-2042.

KENIG, F.; SINNINGHE DAMSTÉ, J.S.; FREWIN, N.L.; HAYES, J.M.; DE LEEUW, J.W. **Molecular indicators for palaeoenvironmental change in a Messinian evaporitic sequence (Vena del Gesso, Italy). II. High-resolution variations in abundances and ^{13}C contents of free and sulphur-bound carbon skeletons in a single marl bed.** Organic Geochemistry, v. 23, p. 485-526.

LI, M.; LARTER, S.R.; TAYLOR, P.; JONES, D.M.; BOWLER, B.; BJOROY, M. **Biomarkers or not biomarkers? A new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenols.** Organic Geochemistry, v. 23, p. 159-167, 1995.

MARTINS, L.L.; SCHULZ, H.-M.; NOAH, M.; POETZ, S.; SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P.; DA CRUZ, G.F. **New paleoenvironmental proxies for the Irati black shales (Paraná Basin, Brazil) based on acidic NSO compounds revealed by ultra-high resolution mass spectrometry.** Organic Geochemistry, v. 151, 104152, 2021.

MARTINS, L.L.; SCHULZ, H.-M.; SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P.; DO NASCIMENTO, C.A.; DE SOUZA, E.S.; DA CRUZ, G.F. **Cadalenes and norcadalenes in organic-rich shales of the Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil): tracers for terrestrial input, or also indicators of temperature controlled organic-inorganic interactions?** Organic Geochemistry, v. 140, 103962, 2020b.

MARTINS, L.L.; SCHULZ, H.-M.; SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P.; DO NASCIMENTO, C.A.; DE SOUZA, E.S.; DA CRUZ, G.F. **Organic Geochemical signals of freshwater dynamics controlling salinity stratification in organic-rich shales in the Lower Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil .** Organic Geochemistry, v. 140, 103958, 2020a.

MARTINS, L.L.; SCHULZ, H.-M.; SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P.; DE SOUZA, E.S.; DO NASCIMENTO, C.A.; DA CRUZ, G.F. **Chromans as signals of freshwater incursions promoting salinity stratification in the Lower Permian Irati Formation, Paraná Basi .** Extended Abstracts of the 29th International Meeting on Organic Geochemistry. Gothenburg, Sweden, 2019.

MARTINS, L.L.; PUDENZI, M.A.; DA CRUZ, G.F.; NASCIMENTO, H.D.L.; EBERLIN, M.N. **Assessing biodegradation of Brazilian crude oils via characteristic profiles of $_1$ and O_2 compound classes: petroleomics by negative-ion mode electrospray ionization Fourier Transform ion cyclotron resonance mass spectrometry.** Energy & Fuels, v. 31, p. 6649-6657, 2017.

MILANI, E.J.; FRANÇA. A.B.; MEDEIROS, R.A. **Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná. Roteiros Geológicos (in memoriam).** Boletim de Geociências da Petrobras, v. 15, p. 135-162, 2007.

NASCIMENTO, C.A.; SOUZA, E.S.; MARTINS, L.L.; SEVERIANO RIBEIRO, E.J.P.; SANTOS, V.H.; RODRIGUES, R. **Changes in depositional paleoenvironment of black shales in the Permian Irati Formation (Paraná Basin, Brazil): Geochemical evidence and aromatic biomarkers.** Marine and Petroleum Geology, v. 126, 104917, 2021.

REIS, D.E.S.; RODRIGUES, R.; MOLDOWAN, J.M.; JONES, C.M.; BRITO, M.; CAVALCANTE, D.C.; PORTELA, H.A. **Biomarkers stratigraphy of Irati Formation (Lower Permian) in the southern portion of Paraná Basin (Brazil).** Marine and Petroleum Geology, v. 95, p. 110-138, 2018.

ROCHA-CAMPOS, A.C.; BASEI, M.A.; NUTMAN, A.P.; KLEIMAN, L.E.; VARELA, R.; LLAMBIAS, E.; CANILE, F.M.; DA ROSA, O. DE C.R. **30 million years of Permian volcanism recorded in the Choiyoi igneous province (W Argentina and their source for younger ash fall deposits in the Paraná Basin: SHRIMP U-Pb zircon geochronology evidence.** Gondwana Research, v. 19, p. 509-523, 2011.

RODRIGUES, R.; PEREIRA, E.; BERGAMACHI, S.; ALFERES, C.L.F. **Carbon isotope stratigraphy of organic matter: Irati Formation, Lower Permian of Paraná Basin.** In: Proceedings of VII SSAGI – South American Symposium on Isotope Geology, p. 522-525, 2010.

SANTOS, M.A.M.; NASCIMENTO, C.A.; SOUZA, E.S.; MARTINS, L.L.; SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P.; RODRIGUES, R. **Degradation-resistant biomarkers in the Pirambóia Formation tar sands (Triassic) and their correlation with organic facies of the Irati Formation source rocks (Permian), Paraná Basin (Brazil).** Journal of South American Earth Sciences, v. 104, 102873, 2020.

SANTOS, R.V.; SOUZA, P.A.; ALVARENGA, C.J.S.; DANTAS, E.L.; PIMENTEL, M.M.; OLIVEIRA, C.G.; ARAÚJO, L.M. **Shrimp U-Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil.** Gondwana Research, v. 9, p. 456-463, 2006.

SCHULZ, H.-M.; SACHSENHOFER, R.F.; BECHTEL, A.; POLESNY, H.; WAGNER, L. **The origin of hydrocarbon source rocks in the Austrian Molasse Basin (Eocene–Oligocene transition).** Marine and Petroleum Geology, v. 19, p. 683-709, 2002.

SCHWARK, L.; VLIEX, M.; SCHAEFFER, P. **Geochemical characterization of Malm Zeta laminated carbonates from the Franconian Alb, SW-Germany (II).** Organic Geochemistry, v. 29, p. 1921-1952, 1998.

SCHWARK, L.; PÜTTMANN, W. **Aromatic hydrocarbon composition of the Permian Kupferschiefer in the Lower Rhine Basin, NW Germany.** Organic Geochemistry, v. 16, p. 749-761, 1990.

SIMONEIT, B.R.T.; LEIF, R.N.; ISHIWATARI, R. **Phenols in hydrothermal petroleums and sediment bitumen from Guaymas Basin, Gulf of California.** Organic Geochemistry, v. 24, p. 377-388, 1996.

SINNINGHE DAMSTÉ, J.S.; KEELY, B.J.; BETTS, S.E.; BAAS, M.; MAXWELL, J.R.; DE LEEUW, J.W. **Variations in abundances and distributions of isoprenoid chromans and long-chain alkylbenzenes in sediments of the Mulhouse Basin: a molecular sedimentary record of palaeosalinity.** Organic Geochemistry, v. 20, p. 1201-1215, 1993.

SINNINGHE DAMSTÉ, J.S.; KOCK-VAN DALEN, A.C.; DE LEEUW, J.W.; SCHENCK, P.A.; GUOYING, S.; BRASSELL, S.C. **The identification of mono-, di- and trimethyl 2-methyl-2-(4,8,12 trimethyltridecyl) chromans and their occurrence in the geosphere.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 51, p. 2393-2400, 1987.

STOLLHOFEN, H.; WERNER, M.; STANISTREET, I.G.; ARMSTRONG, R.A. **Single-zircon U-Pb dating of Carboniferous-Permian tuffs, Namibia, and the intercontinental deglaciation cycle framework.** In Fielding, C.R., Frank, T.D., and Isbell, J.L. (Eds.), Resolving the Late Paleozoic Ice Age in Time and Space: Geological Society of America Special Paper, v. 441, p. 83–96, 2008

TULIPANI, S.; GRICE, K.; GREENWOOD, P.F.; SCHWARK, L.; BÖTTCHER, M.E.; SUMMONS, R.E.; FOSTER, C.B. **Molecular proxies as indicators of freshwater incursion-driven salinity stratificatio .** Chemical Geology, v. 409, p. 61-68, 2015.

TULIPANI, S.; GRICE, K.; GREENWOOD, P.; SCHWARK, L. **A pyrolysis and stable isotopic approach to investigate the origin of methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs).** Organic Geochemistry, v. 61, p. 1-5, 2013.

WANG, L.; SONG, Z.; YIN, Q.; GEORGE, S.C. **Paleosalinity significance of occurrence and distribution of methyltrimethyltridecyl chromans in the Upper Cretaceous Nenjiang Formation, Songliao Basin, China.** Organic Geochemistry, v. 42, p. 1411-1419, 2011.

ZHANG, D.; TANG, Y.; LI, H.; XU, T.; ZHANG, Y.; ZHANG, C.; HUANG, Y. **Methyltrimethyltridecylchromans in Mature Oils from Saline Lacustrine Settings in the Dongpu Depression, Bohai Bay Basin, East China.** ACS Omega, v. 6, p. 17400-17412, 2021.

ZHANG, Y.; SHI, Q.; LI, A.; CHUNG, K. H.; ZHAO, S.; XU, C. **Partitioning of Crude Oil Acidic Compounds into Subfractions by Extrography and Identification of Isoprenoidyl Phenols and Tocopherols.** Energy & Fuels, v. 25, p. 5083−5089, 2011.

CAPÍTULO 5

AVALIAÇÃO DA ORIGEM E EVOLUÇÃO TÉRMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA REGISTRADA EM FÁCIES DA FORMAÇÃO IRATI AFETADAS POR INTRUSÕES ÍGNEAS (REGISTRO PERMIANO DA PORÇÃO NORTE DA BACIA DO PARANÁ), UTILIZANDO-SE BIOMARCADORES

Data de aceite: 01/01/2022
Data de submissão: 09/10/2021

Lucas Pinto Heckert Bastos
Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM-UERJ)
Rio de Janeiro
http://lattes.cnpq.br/6220692500362951

Danielle da Costa Cavalcante
Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM-UERJ)
Rio de Janeiro
http://lattes.cnpq.br/7446081252265215

Celma Jorge de Menezes
Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM-UERJ)
Rio de Janeiro
http://lattes.cnpq.br/3904436265391443

Carmen Lucia Ferreira Alferes
Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM-UERJ)
Rio de Janeiro
http://lattes.cnpq.br/2724608046773666

Debora Bonfim Neves da Silva
Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM-UERJ)
Rio de Janeiro
http://lattes.cnpq.br/1545259890781031

Andressa Oishi
Petróleo Brasileiro S.A-Petrobras
Rio de Janeiro
http://lattes.cnpq.br/5726653378719485

René Rodrigues
Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM-UERJ)
Rio de Janeiro
Departamento de Paleontologia e Estratigrafia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)
http://lattes.cnpq.br/7539756220629540

Egberto Pereira
Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica (LGQM-UERJ)
Rio de Janeiro
Departamento de Paleontologia e Estratigrafia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)
http://lattes.cnpq.br/1043606043814998

RESUMO: Biomarcadores têm ampla aplicação na reconstrução de condições ambientais pretéritas além de serem uma importante ferramenta na análise da evolução térmica da matéria orgânica, principalmente quando associado a outras técnicas da geoquímica orgânica. No presente estudo analisamos a matéria orgânica preservada do Permiano da parte norte da Bacia do Paraná (Goiás), e discutimos as possíveis fontes da matéria orgânica com base em biomarcadores saturados. Adicionalmente, utilizamos dados da fração aromática (fenantreno e metilfenantrenos) para inferir o potencial efeito de rochas ígneas na matéria orgânica e sua implicação para a interpretação dos resultados de pirólise Rock Eval, método de caracterização de rochas geradoras que fornece informações sobre o tipo e a evolução térmica da matéria orgânica. Observou-se que a matéria orgânica

sofreu evolução térmica necessária para a geração de hidrocarbonetos, o que pode afetar a precisão analítica dos resultados de Tmáx obtidos a partir da pirólise pelo método Rock Eval. A análise integrada dos dados geoquímicos, entretanto, demonstra que o efeito térmico observado não pode ser atribuído somente a intrusões ígneas registradas no afloramento, podendo ocorrer também a partir de corpos magmáticos com geometrias mais complexas e não aflorantes, tendo em vista as observações de campo em outras áreas aflorantes da seção permiana na parte norte da Bacia do Paraná.
PALAVRAS-CHAVE: Biomarcadores; Matéria orgânica; Bacia do Paraná; Formação Irati

EVALUATION OF SOURCE AND THERMAL EVOLUTION OF ORGANIC MATTER RECORDED IN IRATI FORMATION FACIES AFFECTED BY IGNEOUS INTRUSIONS (PERMIAN RECORD OF THE NORTHERN AREA THE PARANÁ BASIN), APPLYING BIOMARKERS

ABSTRACT: Biomarkers have wide application in the reconstruction of past environmental conditions, in addition to being an important tool in the analysis of the thermal evolution of organic matter, especially when associated with other techniques of organic geochemistry. In the present study we analyze the preserved organic matter of the Permian from the northern part of the Paraná Basin (Goiás) and discuss the possible sources of organic matter based on saturated biomarkers. Additionally, we used aromatic fraction data (phenanthrene and methylphenanthrenes) to infer the potential effect of igneous rocks on organic matter and its implication for the interpretation of Rock Eval pyrolysis results, a source rock characterization method that provides information on the type and the thermal evolution of organic matter. It was observed that the organic matter underwent thermal evolution necessary for the generation of hydrocarbons, which may affect the analytical precision of the Tmax results obtained from pyrolysis by the Rock Eval method. The integrated analysis of geochemical data, however, demonstrates that the observed thermal effect cannot be attributed only to igneous intrusions recorded in the outcrop, but can also occur from magmatic bodies with more complex geometries and non-outcropping, in view of field observations in other outcropping areas of the Permian section in the northern part of the Paraná Basin
KEYWORDS: Biomarkers; Organic matter; Paraná Basin; Irati Formation

1 | INTRODUÇÃO

A biosfera, particularmente as comunidades microbiais e seus metabolismos, são sensíveis às mudanças que ocorrem nos habitats marinhos e terrestres. A avaliação de moléculas oriundas de organismos vivos no qual toda (biolipídeos) ou parte (biomarcadores) da estrutura química encontra-se ainda preservada, oferece, além da análise da evolução térmica, uma das mais efetivas ferramentas de análise paleoambiental e paleoclimática dentro da geoquímica orgânica (Peters et al., 2005). Nesse sentido, o termo biomarcadores é, portanto, definido como substâncias orgânicas produzidas por organismos que são insolúveis em água, mas podem, entretanto, ser extraídas com solventes orgânicos como clorofórmio, diclorometano e tolueno (Killops & Killops, 2013).

Os biomarcadores têm ampla aplicação na reconstrução de condições ambientais

pretéritas, podendo ser utilizado para verificar variações na temperatura e salinidade em corpos aquoso; variações redox dentro da bacia sedimentar; mudanças na composição química da água; queimadas terrestres e erosões catastróficas de solo (Luo et al, 2019). Os diferentes organismos pertencentes aos três domínios de vida (Bacteria, Eucaria e Archaea) sintetizam biolipídeos característicos, cujos produtos diagenéticos, catagenéticos e metagenéticos podem ficar preservados nas rochas sedimentares e fornecer informações valiosas sobre suas moléculas precursoras e as condições ambientais em que estas foram formadas (Peters et al., 2005).

No presente estudo analisamos a matéria orgânica preservada na seção permiana da parte norte da Bacia do Paraná (Goiás), e discutimos as possíveis fontes da matéria orgânica com base em biomarcadores saturados. Adicionalmente, utilizamos dados da fração aromática (fenantreno e metilfenantrenos) para inferir o potencial efeito de rochas ígneas na matéria orgânica (Radke et al., 1982) e sua implicação para a interpretação dos resultados de pirólise Rock Eval, método de caracterização de rochas geradoras que fornece informações sobre o tipo e a evolução térmica da matéria orgânica.

2 | CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1 Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná (Figura 01) compreende uma área de aproximadamente 1,5 milhão de km^2 de extensão distribuída na América do Sul, mais especificamente nas porções do Brasil meridional, Paraguai oriental, nordeste da Argentina e norte do Uruguai (Milani, 1997). A sua geometria apresenta uma feição ovalada com *trend* principal N-S, sendo o contorno atual definido por limites erosivos resultante dos significativos eventos geotectônicos que afetaram o continente sul-americano a partir do Mesozoico (Milani, 1997).

Milani (1997) agrupou o registro estratigráfico da Bacia do Paraná em seis supersequências que apresentam intervalo temporal de algumas dezenas de milhões de anos de duração individualizados por superfícies de discordância de caráter regional: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo). A sedimentação inicial da Supersequência Rio Ivaí da Bacia do Paraná, segundo Fúlfaro et al (1982), teria sido controlada por aulacógenos tardios herdados do Eopaleozoico de direção NW-SE. Tais depressões teriam sido formadas ao final da cratonização da faixa de dobramentos da região sul e sudeste, sendo, portanto, proposta uma subsidência mecânica como mecanismo inicial de formação da bacia.

A proposta de Zalan et al (1990) associa a origem da Bacia do Paraná a um processo de resfriamento litosférico de uma região anomalamente aquecida durante o Ciclo Brasiliano, apesar de os autores não descartarem a possibilidade de um período inicial de estiramento

crustal como mecanismo de subsidência da Baia do Paraná. Entretanto, a hipótese de um grande rifte precursor que explicasse a origem da bacia por evento de estiramento litosférico não parece pertinente para Soares (1991), que sugere um mecanismo de flexur litosférica onde o abatimento precoce de blocos teria condicionado a formação de grábens, acomodando o primeiro ciclo cratônico da bacia (Neo-Ordoviciano).

Para Milani (1997), a origem da bacia do Paraná é associada com a reativação, a partir de eventos colisionais, de zonas de fraqueza do embasamento (arcabouço brasiliano). Nesse sentido, Milani (1997) e Milani & Ramos (1998) defendem um mecanismo de natureza essencialmente mecânica para a subsidência inicial da bacia. O contexto tectônico da margem sul do Gondwana durante o Fanerozoico teria sido marcado por sucessivos eventos colisionais resultantes da interação entre o paleocontinente e a litosfera oceânica do Panthalassa (Milani & de Wit, 2008). Desta forma, a orogenia Oclóyica (Neo-Ordoviciano) teria induzido a subsidência inicial da bacia sob a forma de depocentros transtensivos alongados na direção SW-NE.

2.2 Formação Irati e as rochas ígneas cretáceas

O registro estratigráfico da Formação Irati é dividido em dois Membros: Um membro siliciclástico inferior composto essencialmente de folhelhos (Membro Taquaral) e um membro carbonático superior composto essencialmente por rochas ricas em matéria orgânicas intercaladas com calcário (Membro Assistência). Sua idade mais precisa (277.26 ± 0.62 Ma) foi apresentada recentemente por Bastos et al (2021), obtida através do método U–Pb TIMS. O fóssil endêmico *Mesosaurus* é geralmente encontrado no Membro Assistência e permite a correlação interbacinal entre os depósitos do Permiano inferior da Bacia do Paraná e outros remanescentes do mar Irati-Whitehill, onde ocorre o *Mesosaurus* (Figura 01). O fóssil também é observado nas Formações San Miguel. (Bacia do Chaco-Paraná), Whitehill (Main Karoo Basin, Karasburg Basin e Aranos Basin), e Huab (Huab Basin), sendo usado como um marcador para a extensão do mar Irati-Whitehill (Oelofsen, 1981; Oelofsen & Araújo, 1983; Werner, 2006) (Figura 01). Mesmo sem o registro fóssil de mesossaurídeo, a composição isotópica característica e a matéria orgânica ria em hidrogênio associada aos depósitos Irati-Whitehill permitem seu reconhecimento e correlação interbacinal, conforme demonstrado pela associação do *Black Rock Member* das Ilhas Malvinas, como um depósito Irati-Whitehill (Faure & Cole, 1999).

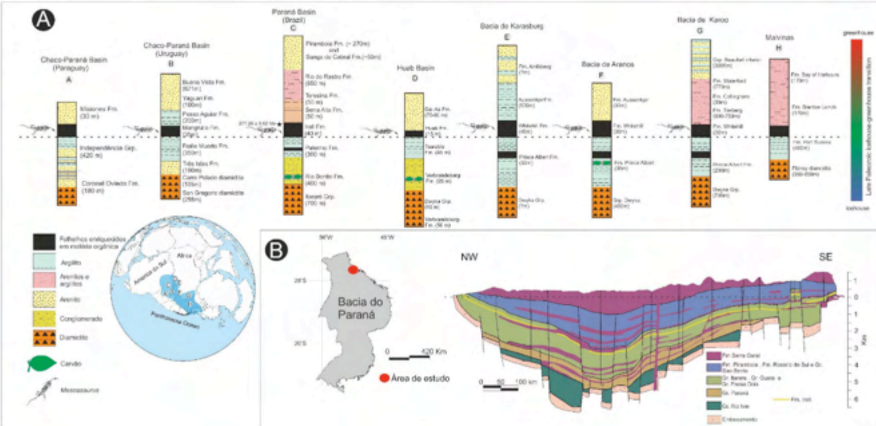


Figura 01- Depósitos do mar Irati-Whitehill e a área estudada (modificado de Bastos et al., 2021). (A) -Colunas litoestratigráficas esquemáticas para os depósitos associados ao mar "Irati-Whitehill" (fácies ricas em matéira orgânica onde ocorre o fóssil *mesossaurus*) e sua posição no globo. A idade da Formação Irati é de Bastos et al (2021). (B)- Mapa da Bacia do Paraná a área estudada e seção transversal litológica clássica da bacia. O Grupo Passa Dois compreende, entre outras unidades, o registro geológico do mar de Irati-Whitehill no Brasil (Formação Irati.).

A origem lacustre, marinha ou um mar interior com conexões marinhas ao oceano Panthalássico, para a deposição das rochas associadas ao conjunto Irati-Whitehill é um ponto de controvérsia na literatura mundial. Essa controvérsia já foi debatida por Oelofsen (1981), Lavina (1991), Faure & Cole (1999) e Araújo (2001). De fato, Faure & Cole (1999) advogam que o corpo aquoso de cerca de 5 milhões de km^2 seria exclusivamente lacustre e sem nenhuma influência marinha. Os autores, entretanto, apesar de apresentarem valiosas contribuições científicas, trabalharam com um número muito limitado de amostras e não levaram em conta trabalhos anteriores, que já apresentavam evidências de fósseis geoquímicos marinhos no registro da Formação Irati. Para essa formação, Summons et al (1992) já haviam reportado a presença dos C_{30} esteranos (24-*n*-propilcolestanos), sintetizados por algas marinhas crisófitas, da ordem das *Sarcinochrysidales* (Moldowan et al., 1985, Moldowan et al., 1990). A avaliação em torno da área de extensão do registro sedimentar, e por consequência a área do mar Irati-Whitehill, é um objeto de reflexão tendo em vista que hoje, o maior lago do mundo (*Lake Superior*-Canadá) apresenta área de cerca de 82.000 km^2, o que é aproximadamente 61 vezes menor, em área, do que o estimado para o mar Irati-Whitehill.

Nesse sentido, os modelos de Oelofsen (1981), Lavina (1991) e Araújo (2001) e Bastos et al (2021), que admitem conexões com o oceano, parecem mais plausíveis para explicar o registro observado. Segundo Lavina (1991), tais conexões seriam a partir da Bacia Central Patagônica, ou ainda pela Bacia de Calingasta-Uspallata e a borda oeste da Bacia de Karoo. Já Araújo (2001) advoga que a conexão através do bordo sudoeste da Bacia de Karoo seria a alternativa mais plausível, pressupondo-se a comunicação por

um braço de mar adentrando através da junção entre a América do Sul e África conforme também advogado por Oelofsen (1981).

Durante o Cretáceo, um grande volume de rochas magmáticas associadas ao magmatismo Serra Geral (província ígnea Paraná-Entendeka) interagiu com as rochas sedimentares da Formação Irati. Os eventos magmáticos e o alto teor de material orgânico preservado da Fm. Irati levam a essa formação ser considerada um sistema petrolífero atípico (Araújo et al., 2000). A interação ígnea-sedimentar pode ser mapeada em sísmica (Costa et al., 2016) ou observada diretamente em pedreiras, por exemplo, na borda Leste (Holanda et al., 2020; Martins et al., 2020) e na parte Norte da Bacia do Paraná, em Goiás (por exemplo Oishi, 2017; Oishi et al., 2019; Mabecua et al., 2020). Nessa região, a observação de feições ígneas complexas (Figura-02) similares as feições tipo dedo ("*fingers*") já descritas na Bacia de Neuquén (Galland et al., 2019), evidencia que, sob a perspectiva exploratória, o entendimento da geometria dos corpos ígneos é vital para a compreensão dos processos de maturação e geração de hidrocarbonetos.

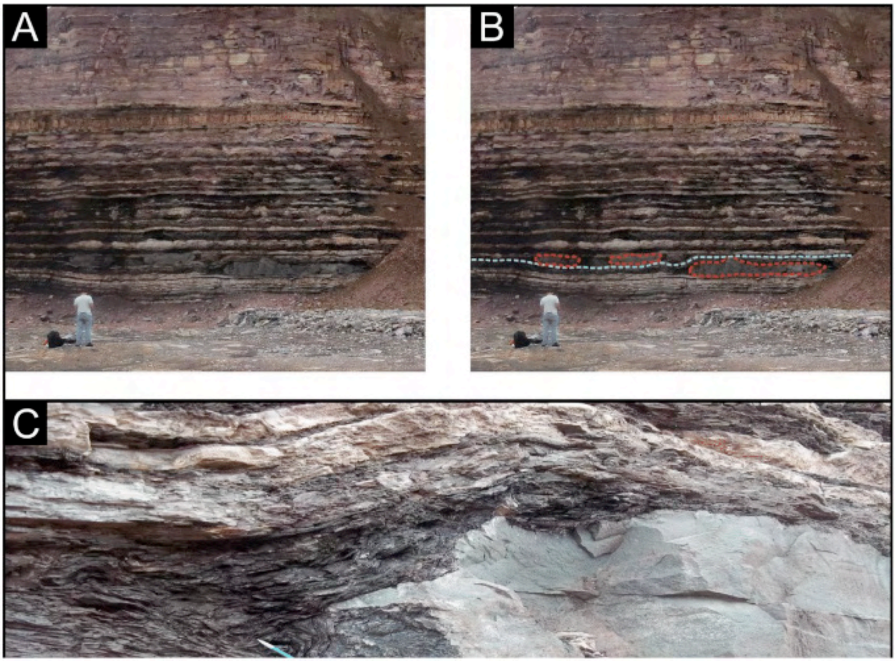


Figura 02-(A e B) Afloramento com rochas ígneas intrudindo nos folhelhos entre as os carbonatos no estado de Goiás, parte norte da Bacia do Paraná (Formação Irati). Ao traçar os contornos das rochas ígneas pode-se perceb er que elas não conectam e intrudem em estruturas parecidas a dedos ("*fingers*"), similares ao que já foi mapeado na província de Mendoza, Argentina-Bacia de Neuquén (Galland et al., 2019). Em (C) observa-se em detalhe o contato entre o folhelho e a rocha ígnea. O efeito térmico proveniente da rocha intrusiva pode fornecer calor suficiente para a maturação da matéria orgânica e geração de hidrocarbonetos (Rodrigues, 1995; Miranda et al., 2018).

2.3 Seção sedimentar estudada

A seção estudada é composta por folhelhos, arenitos e carbonatos, tendo sido a mesma já abordada por Oishi et al (2019). Visualmente, foi possível observar no campo a ocorrência de uma soleira horizontal de rocha ígnea intrusiva acima da intercalação de folhelhos e carbonatos (Figura 03). Dessa maneira, a coleta sistemática para análises geoquímicas permite abordar a influência térmica sofrida pela possível matéria orgânica preservada.

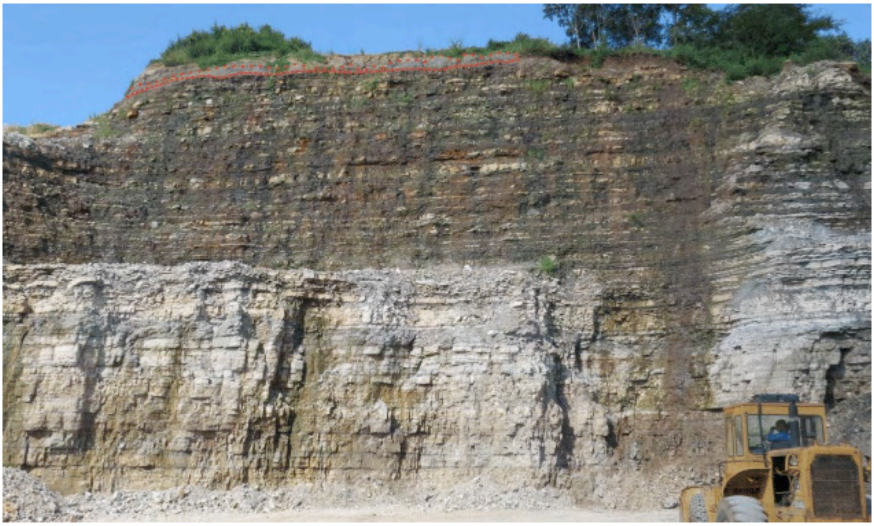
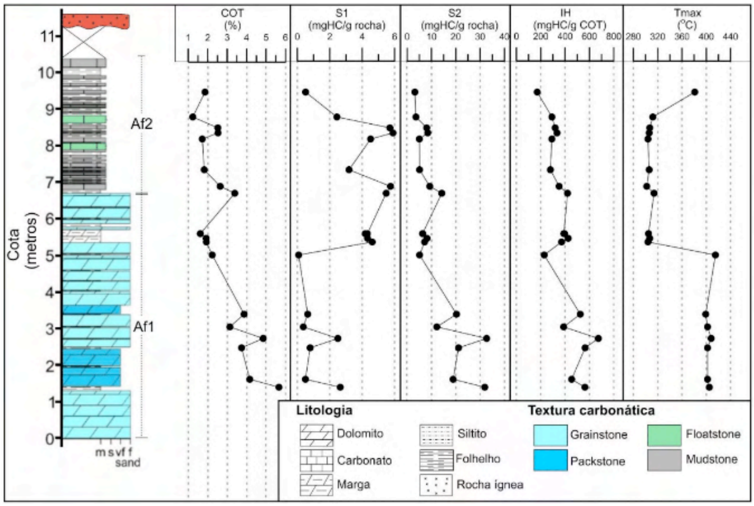


Figura 03- Afloramento da Pedreira Sucal onde foram coletadas as amostras do presente estudo. Observa-se a ocorrência de fácies sedimentares distintas tendo sido a associação de fácies inferior interpretada como depositadas em um ambiente restrito Rampa Interna dominada por maré (Oishi, 2017). Já a associação de fácies superior, formada pela intercalação rítmica das fácies mudstone maciço, fol helho/marga e níveis de floatstone, foi interpretada como Rampa Intermediária Distal Externa proximal. N o topo da seção (em vermelho) ocorre uma rocha ígnea de aproximadamente 0,50 cm (Oishi, 2017).

No trabalho de Oishi et al (2019) foi apresentado a quantificação dos teores de material orgânico para as amostras da seção, bem como uma avaliação com base nos parâmetros da análise de Pirólise Rock-Eval, da qualidade e evolução térmica da matéria orgânica (Figura 04). Os autores concluíram que a ocorrência de altos valores de S_1 na análise de pirólise Rock-Eval (hidrocarbonetos livres na rocha), possivelmente, reflet a influência de efeito térmico de rocha ígnea, intrudida posteriormente à deposição das camadas Irati.



Fi gura 04-Teores de carbono orgânico total (COT), S1 (hidrocarbonetos livres na rocha), S2 (hidrocarbonetos gerados artificialmente durante a pirólise), índice de hidrogênio (IH) e Tmáx (temperatura medida no topo do pi co do S2). Dados de Oishi (2017).

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

Os resultados apresentados no presente estudo são resultantes de coleta realizada na Pedreira Sucal (Perolândia, Goiás) e análises realizadas no Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica da UERJ. Para a realização das análises de biomarcadores, é necessária a obtenção do extrato orgânico, separação dos compostos saturados e aromáticos por cromatografia líquida para que as amostras sejam, então, injetadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas.

3.1 Extrato orgânico

Para a obtenção da fração solúvel da matéria orgânica, foram pulverizadas e peneiradas (80 *mesh*) cerca de 40 g de amostra que foram acondicionadas em cartuchos de celulose. A extração foi feita utilizando-se um sistema de extração *Soxhlet,* tendo como solvente o diclorometano. O betume obtido foi concentrado em um evaporador rotativo durante 48 horas. Após a obtenção do extrato orgânico, foi determinada a porcentagem do mesmo em relação à amostra.

3.2 Cromatografia líquid

Os hidrocarbonetos saturados e aromáticos foram separados através da cromatografia líquida utilizando-se uma fase sólida composta por uma mistura de sílica gel/ alumina, que foi previamente ativada por aquecimento a 120°C-150°C durante 12 horas. Utilizou-se a proporção de 1 g de fase sólida para cada 10 mg de extrato orgânico. Os

hidrocarbonetos saturados foram separados por eluição utilizando hexano (3,5mL/g de fase sólida), e os aromáticos foram extraídos por uma mistura 1:1 de hexano e diclorometano (4 mL/g de fase sólida).

3.3 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM

Nesta etapa foi utilizado um cromatógrafo a gás (*Agilent Technologies* - modelo 6890) acoplado a um espectrômetro de massas (*Agilent Technologies* MSD-5973). Um volume de 1 µL de cada amostra foi injetado e submetido a uma temperatura de 270 ºC, sendo utilizado um fluxo de gás hélio a uma pressão de 63,9 psi. Foi utilizado uma coluna capilar HP-5MS da *J&W Scientific*, com as seguintes dimensões: 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme de fase estacionária. A composição da fase estacionária foi de 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano (característica apolar). O forno cromatográfico foi submetido a uma rampa de aquecimento de 6 ºC/min entre 70 a 290 ºC, e a temperatura final por foi mantida por 20 minutos. A técnica de cromatografi gasosa com acoplamento a um espectrômetro de massas permite que a amostra, ao passar pela coluna cromatográfica e atingir o espectrômetro de massas já fracionada, receba um bombardeamento de elétrons (70 eV) gerando uma fragmentação para cada molécula na fonte de íons. São detectados e registrados os íons produzidos com a relação massa/carga (m/z) no espectro de 50 a 570, sendo os fragmentos de massa detectados em pulsos elétricos que serão expressos através de um cromatograma de massas.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Origem da matéria orgânica e o ambiente deposicional

A amostra analisada apresentou relativa abundância do terpano gamacerano, (razão Gamacerano/C30ab igual a 0,96) (Figura 05). A presença do gamacerano, terpano pentacíclico, foi inicialmente associada a condições ambientais hipersalinas, sendo posteriormente associada como um marcador de estratificação da coluna da água por salinidade ou temperatura (Harvey & Mcmanus, 1991; Sinninghe Damsté et al., 1995). A sua fonte tem sido associada a bactérias ciliadas que habitam a zona óxica-anóxica em colunas d’água estratificada (Sinninghe damsté et al., 1995), que sintetizam o tetrahimanol, triterpeno encontrado em algumas espécies de protozoários (Mallory et al., 1963). Nesse sentido, a sua abundância na amostra analisada sugere condições acentuadas de salinidade e/ou estratificação da coluna d’água

Dentre os esteranos regulares, foi observado a predominância do C_{29}. Apesar de o C_{29} esterano ter a sua origem associada predominantemente a vegetais terrestres (Volkman, 1986), sua fonte também pode ser associada a algas verdes (Koodner et al., 2009). É plausível inferir, com base na abundância de outros indicadores de salinidade elevada (gamacerano e litologia), que grupos de algas verdes halotolerantes tenham se

expandido e habitado o paleoambiente Irati, principalmente na parte que possivelmente era mais distante da conexão com o Panthalassa (Bastos et al., 2021). Nota-se que a predominância dessa assembleia de indicadores moleculares é característica de ambientes hipersalinos alcalinos (Xia et al., 2020).

A dinâmica paleoecologica inferida a partir dos fósseis moleculares sugere que o ambiente era restrito, com alta salinidade e, possivelmente, alcalino. Nesse sentido, aliado a bioprodução acelerada, eventos de estratificação da coluna d'água por diferença de salinidade (abundância do terpano e gamacerano) permitiram a boa preservação da matéria orgânica com teores de COT e IH que alcançaram, na seção inferior, teores de até 6% e 673 mgHC/gCOT (cota de 1,50 m), respectivamente (Oishi, 2017).

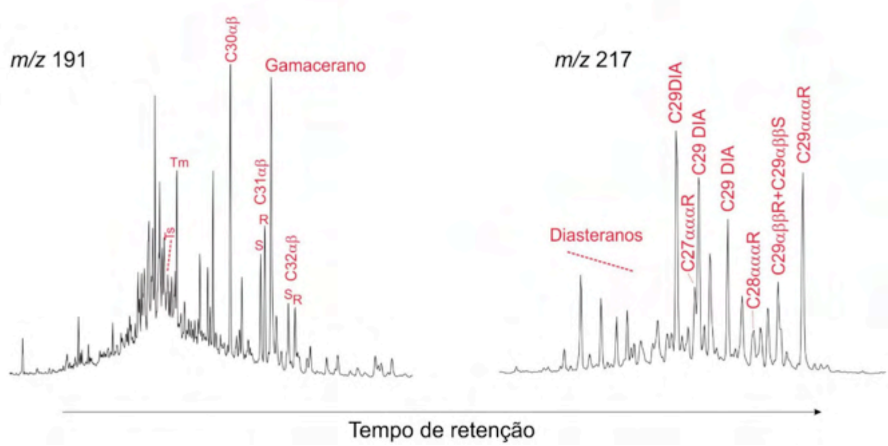


Figura 05- Fragmentogramas m/z 191 (terpanos) e m/z 217 (esteranos e diasteranos) para a amostra de cota igual a 5,50 m. Nos terpanos, observar a alta proporção do gamacerano e a isomerização no C22 nos homohopanos. No m/z 217, observar a predominância dos diasteranos (C29DIA) sobre os esteranos.

4.2 Evolução térmica da matéria orgânica

A evolução térmica da matéria orgânica pode ser avaliada através da análise da proporção relativa entre isômeros, que refletem o grau de transformações de moléculas biológicas em geológicas. Em ambientes com salinidade elevada, entretanto, a isomerização também pode acontecer devido a processos diagenéticos incomuns e, nesse sentido, é necessário cautela ao realizar a avaliação da evolução térmica da matéria orgânica (Moldowan et al., 1985; ten Haven et al., 1988).

Na amostra analisada é possível notar que os homohopanos (e.g C_{31}ab e e o C_{32}ab) apresentam certo grau de isomerização no carbono 22 (conversão do C22 R, molécula "biológica" em C22S, molécula "geológica"). Adicionalmente, ao observarmos o perfil dos esteranos podemos verificar a predominância do C_{29} diasterano (Figura 05). De maneira

geral, diasteranos são característicos de rochas que apresentam alguma evolução térmica tendo em vista que estes podem ser resultantes da reorganização da molécula do esterano durante a diagênese (Mackenzie et al., 1980). Entretanto, diasteranos também são sensíveis a variações de fácies orgânicas.

O índice dos metilfenantrenos (MPI-1) calculado através dos compostos obtidos na fração aromática do extrato orgânico também permite uma avaliação do efeito térmico sofrido pela matéria orgânica e geralmente apresenta boa correlação com o dado de vitrinita na janela de geração (0.65–1.35% VR) (Radke et al, 1982). O índice é calculado através da fórmula

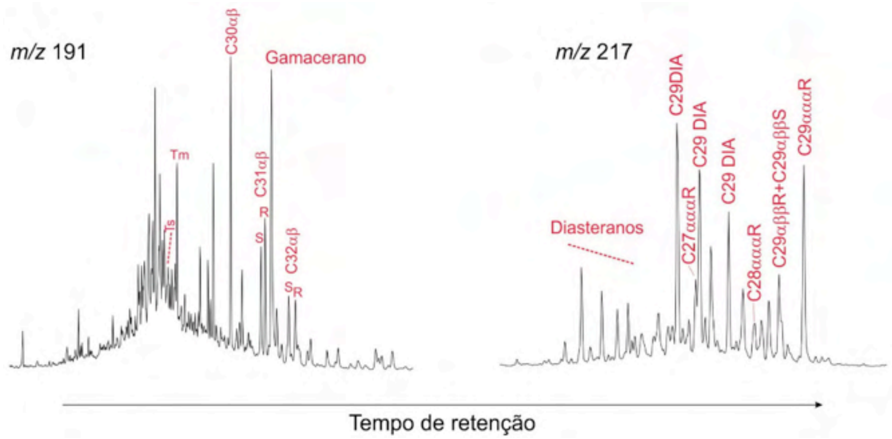


Figura 05- Fragmentogramas m/z 191 (terpanos) e m/z 217 (esteranos e diasteranos) para a amostra de cota igual a 5,50 m. Nos terpanos, observar a alta proporção do gamacerano e a isomerização no C22 nos homohopanos. No m/z 217, observar a predominância dos diasteranos (C29DIA) sobre os esteranos.

4.3 Evolução térmica da matéria orgânica

A evolução térmica da matéria orgânica pode ser avaliada através da análise da proporção relativa entre isômeros, que refletem o grau de transformações de moléculas biológicas em geológicas. Em ambientes com salinidade elevada, entretanto, a isomerização também pode acontecer devido a processos diagenéticos incomuns e, nesse sentido, é necessário cautela ao realizar a avaliação da evolução térmica da matéria orgânica (Moldowan et al., 1985; ten Haven et al., 1988).

Na amostra analisada é possível notar que os homohopanos (e.g C31αβ e e o C32αβ) apresentam certo grau de isomerização no carbono 22 (conversão do C22 R, molécula "biológica" em C22S, molécula "geológica"). Adicionalmente, ao observarmos o perfil dos esteranos podemos verificar a predominância do C29 diasterano (Figura 05). De maneira geral, diasteranos são característicos de rochas que apresentam alguma evolução térmica tendo em vista que estes podem ser resultantes da reorganização da molécula do

esterano durante a diagênese (Mackenzie et al., 1980). Entretanto, diasteranos também são sensíveis a variações de fácies orgânicas.

O índice dos metilfenantrenos (MPI-1) calculado através dos compostos obtidos na fração aromática do extrato orgânico também permite uma avaliação do efeito térmico sofrido pela matéria orgânica e geralmente apresenta boa correlação com o dado de vitrinita na janela de geração (0.65–1.35% VR) (Radke et al, 1982). O índice é calculado através da fórmula

$$\text{MPI-1} = 1.5 \times \frac{(2\text{-MP}) + (3\text{-MP})}{(F) + (1\text{-MP}) + (9\text{-MP})}$$

Onde: F= Fenantreno
2-MP= 2-Metilfenantreno
3-MP= 3-Metilfenantreno
1-MP= 1-Metilfenantreno
9-MP=9-Metilfenantreno

A amostra analisada (Figura 06) apresentou valor de MP-1 igual a 1,01 e, ao gerarmos a reflectância da vitrinita calculada através da fórmula proposta por Radke et al (1982) (0.60 MPI-1 + 0.40), obtemos o valor de 1,00. Tal valor indica que, possivelmente, a amostra analisada sofreu efeito térmico suficiente para gerar hidrocarbonetos. O valor encontrado é coerente com o range do índice de coloração de esporos apresentado por Souza et al (2005) para as mesmas fácies na mesma seção estudada na Pedreira Sucal (valores entre 7 e 8).

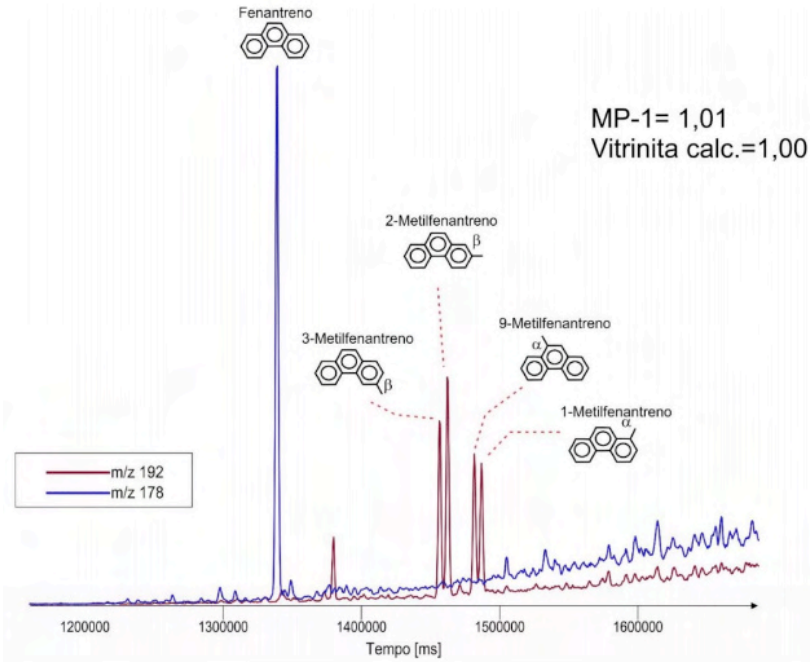


Figura 06-Fra gmentogramas m/z 178 e m/z 192 da fração aromática da amostra de cota igual a 5,50m. Observa-se a presença dos compostos Fenantraneno, 3-Metilfenantreno, 2-Metilfenantreno, 9-Metilfenantreno e 1-Metilfenantreno. Tais compostos podem ser utilizados para estimar o grau de efeito térmico sofrid o pela matéria orgânica.

De fato, essa amostra encontra-se inserida em um intervalo de altos valores de S_1 (hidrocarbonetos livres na rocha) e valores anomalamente baixos de $T_{máx}$. Os valores de $T_{máx}$ anomalamente baixos, entretanto, não refletem um resultado analítico preciso, podendo estar ligado, de maneira geral, a duas situações. A primeira seria a de baixíssimos valores de S_2 (em geral menores que 0,2 mgHC/g rocha) que gerariam um pico baixo e deformado, afetando a medição do T_{max}. Entretanto, como observado no perfil, os valores de S_2 para as amostras do intervalo com baixo T_{max} são sempre superiores a 5.

A segunda possibilidade seria a presença de hidrocarbonetos livres mais pesados (resinas e asfaltenos) que não se vaporizaram em temperaturas inferiores a 300 ºC e sim em temperaturas do intervalo do S_2 (hidrocarbonetos não livres na rocha). Com isso, como observado no pirograma da amostra analisada (Figura 07), gera-se um pico bimodal no qual o equipamento identifica a primeira inflexão como sendo o pico S_2, gerando um $T_{máx}$, temperatura no topo do pico S_2, impreciso. A identificação de hidrocarbonetos em lâminas petrográficas para amostras da Pedreira Sucal corrobora essa interpretação (Souza et al., 2005).

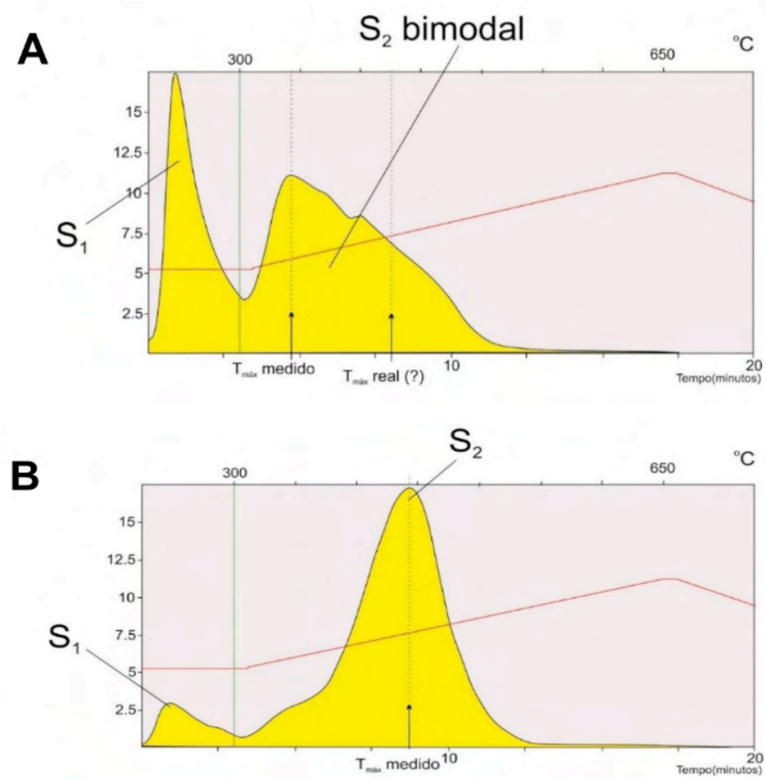


Figura 07-(A) Pirograma da amostra de cota 5,50 e (B) pirograma da amostra de cota 1,50 m. Notar que o "ombro" a esquerda do pico S2 reflete, possivelmente, hidrocarbonetos livres mais pesados (resinas e asfaltenos) que não se vaporizaram em temperaturas inferiores a 300 ºC.

Pode-se observar também que o maior valor de S_1 sugere a presença de hidrocarbonetos livres que podem estar associada ao efeito térmico de rochas ígneas intrusivas, tendo em vista as observações de campo no local. No entanto, pode ser que a intrusão ígnea não esteja completamente exposta, semelhante ao que se observa em um modelo de intrusão do tipo em dedo ("*finger*") (Galland et al, 2019). Esse modelo poderia justificar os maiores valores de S_1 e de $T_{máx}$ anómalo observado na porção intermediária da seção estudada.

Com base nas observações de campo em toda área norte da Bacia do Paraná (Figura 08) é plausível pensar em um modelo de geometria da intrusão na forma de dedos ("*finger*") não aparente na frente de lavra. Esse modelo foi relatado para corpos ígneos da Bacia de Neuquén na Argentina e permitiria um efeito térmico mais direcionado (Galland et al., 2019). Análises futuras em um maior número de amostras da seção e também análises complementares de reflectância de vitrinita poderiam confirmar e refinar o modelo de interação entre as rochas ígneas e sedimentar. É necessário também que trabalhos futuros considerem a complexidade dos corpos ígneos que interagem com os estratos

sedimentares e como estas reagem ao fluxo de calor sofrido

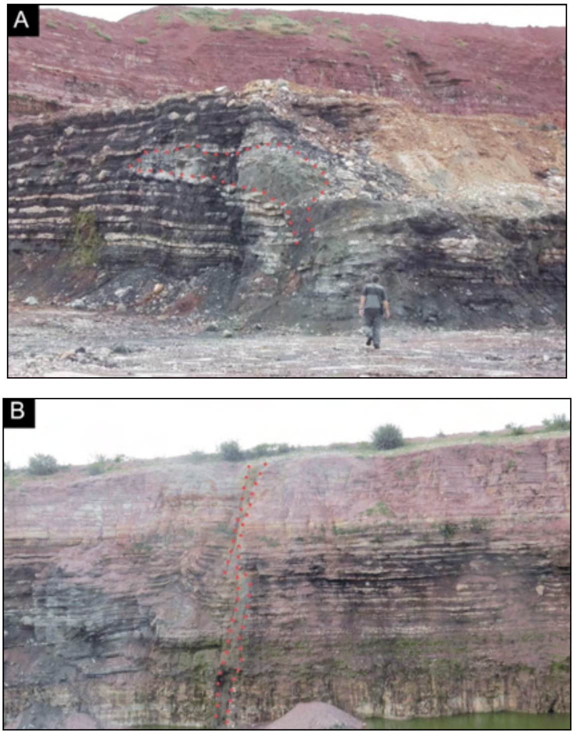


Figura 08 (A) e (B)- Feições ígneas observadas na parte norte da Bacia do Paraná (Pedreira Elba Calcário-Montividiu, Goiás). Os diferentes corpos ígneos observados em toda região norte da Bacia do Paraná reforçam a necessidade de uma melhor compreensão da complexidade desses sistemas e de como as camadas sedimentares reagem ao fluxo de calor sofrido

5 | CONCLUSÕES

A análise de biomarcadores de material orgânico preservado da Formação Irati na parte norte da Bacia do Paraná permite inferir que o ambiente de deposição era restrito, com alta salinidade e, possivelmente, alcalino. Em termos de evolução térmica, a amostra apresentou valor de MP-1 igual a 1,01 e, ao gerarmos a reflectância da vitrinita obtivemos o valor de 1,00%. Tal valor é coerente com trabalhos anteriores de petrografia orgânica realizados no mesmo local e sugerem que pode ter havido a geração de hidrocarbonetos. É possível que frações mais pesadas de hidrocarbonetos presentes na amostra tenham afetado o resultado analítico da pirólise (como observado nos pirogramas), gerando valores de T_{max} imprecisos. Os diferentes corpos ígneos observados em toda região norte da Bacia do Paraná reforçam a necessidade de se considerar a complexidade desses sistemas e como as camadas sedimentares são afetadas pelo ao fluxo de calo sofrido.

REFERÊNCIAS

Araújo, L. M., Triguis, J. A., Cerqueira, J. R., & Freitas, L. D. S. (2000). AAPG Memoir 73, Chapter 26: The Atypical Permian Petroleum System of the Parana Basin, Brazil.

Araújo, L.M., (2001). Análise da expressão estratigráfica dos parâmetros de geoquímica orgânica e inorgânica nas sequências Irati. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Bastos, L.P.H., Rodrigues, R., Pereira, E., Bergamaschi, S., Alferes, C.L.F., Augland, L.E., Domeier, M., Planke, S., Svensen, H.H., (2021). The birth and demise of the vast epicontinental Permian Irati-Whitehill sea: Evidence from organic geochemistry, geochronology, and paleogeography. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 562, p.13, 110103.

Costa, D. F. B. D., Santos, W. H. D., Bergamaschi, S., & Pereira, E. (2016). Analysis of the geometry of diabase sills of the Serra Geral magmatism, by 2D seismic interpretation, in Guareí region, São Paulo, Paraná basin, Brazil. Brazilian Journal of Geology, 46, 605-615.

Faure, K., Cole, D., (1999). Geochemical evidence for lacustrine microbial blooms in the vast Permian Main Karoo, Parana, Falkland Islands and Huab ba-sins of southwestern Gondwana. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 152, 189–213.

Fúlfaro, V. J., Saad, A. R., Santos, M. D., & Vianna, R. B. (1982). Compartimentação e evolução tectônica da Bacia do Paraná Revista Brasileira de Geociências, 12(4), 590-611.

Galland, O., Spacapan, J.B., Rabbel, O., Mair, K., Soto, F.G., Eiken, T., Schiuma, M.,Leanza, H.A., (2019). Structure, emplacement mechanism and magma-flow significance of igneous fingers implications for sill emplacement in sedimentary basins. J. Struct. Geol.

Rocha, H. D. V. (2021). CO2 geological storage in organic-rich shales of the Irati Formation, Paraná Basin, Brazil (Tese- Universidade de São Paulo).

Harvey, H. R., & Mcmanus, G. B. (1991). Marine ciliates as a widespread source of tetrahymanol and hopan-3β-ol in sediments Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(11), 3387-3390.

Holanda, W., dos Santos, A. C., Nogueira, C. C., Bergamaschi, S., Rodrigues, R., Jones, C., Costa, D. F., Bastos, L. P.H., Bertolino, L. C. (2020). Effects of Igneous Intrusion on the Organic Content of Irati Formation, Paraná Basin, in Sapopema (PR). Anuário do Instituto de Geociências, 43(4), 293-301.

Killops, S. D., & Killops, V. J. (2013). Introduction to organic geochemistry. John Wiley & Sons.
Kodner, R.B., Pearson, A., Summons, R.E., Knoll, A.H., (2008). Sterols in red and green algae: Quantification, phylogen , and relevance for the interpretation of geologic steranes. Geobiology 6, 411–420.

Lavina, E., (1991). Geologia sedimentar e paleogeografia do Neopermiano e Eotriássico (intervalo Kazaniano–Scythiano) da Bacia do Paraná. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Luo, G., Yang, H., Algeo, T. J., Hallmann, C., & Xie, S. (2019). Lipid biomarkers for the reconstruction of deep-time environmental conditions Earth-Science Reviews, 189, 99-124.

Mabecua, F. J., Tassinari, C. G., Pereira, E., (2020) avaliação do potencial de geração de gás e óleo não convencional dos folhelhos negros da Formação Irati na região de Goiás e Mato Grosso, centro-oeste do Brasil. Revista Brasileira de Energia | Vol. 25, Nº 2.

Mackenzie, A. S., Patience, R. L., Maxwell, J. R., Vandenbroucke, M., & Durand, B. (1980). Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France—I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes Geochimica et Cosmochimica Acta, *44*(11), 1709-1721.

Mallory, F. B., Gordon, J. T., & Conner, R. L. (1963). The isolation of a pentacyclic triterpenoid alcohol from a protozoan. Journal of the American Chemical Society, 85(9), 1362-1363.

Martins, C. M. S., Cerqueira, J. R., Ribeiro, H. J. P., Garcia, K. S., da Silva, N. N., & Queiroz, A. F. D. S. (2020). Evaluation of thermal effects of intrusive rocks on the kerogen present in the black shales of Irati Formation (Permian), Paraná Basin, Brazil. Journal of South American Earth Sciences, 100, 102559.

Milani, E. J., & Ramos, V. A. (1998). Orogenias paleozóicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná *Revista Brasileira de Geociências*, *28*(4), 473-484.

Milani, E.J., (1997). Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozoica do Gondwana sul-ocidental. 1997 2v. Tese (Doutorado)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

Milani, E.J., De Wit, M.J., (2008). Correlations between the classic Parana´ and Cape–Karoo sequences of South America and southern Africa and their basin infills flanking the Gondwanides: d Toit revisited, in: Pankhurst, R.J., Trouw, R.A.J., B.B., B.N., De Wit, M.J. (Eds.), West Gondwana: Pre-Cenozoic Correlations Across the South Atlantic Region. The Geological Society of London, London, pp. 319–342.

Moldowan J. M., et al (1990) Sedimentary 24-n-propylcholestanes, molecular fossils diagnostic of marine algae. Science 247, 309–312.

Moldowan, J.M., SEIFERT, W.K., GALLEGOS, E.J., (1985). Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. Am. Pet. Geol. Bull. 69, 1255–1268.

Oelofsen, B. W., (1981). An anatomical and systematical study of the family Mesosauridae (Reptilia; Proganosauria) with special reference to its associated fauna and palaeoecological environment in the Whitehill Sea. University of Stel-lenbosch.

Oelofsen, B.W., ARAUJO, D.C., (1983). Paleocological implications of the dis-tribution of mesosaurid reptiles in the permian irati sea (Paraná Basin), South America. Rev. Bras. Geociencias 13, 1–6.

Oishi, A. A., Pereira, E., Bastos, L. P. H., & Fragoso, D. G. C. (2019). facies analysis applied to Irati Formation in the northern area of the Paraná Basin, Goiás state–A contribution for a depositional model Journal of Sedimentary Environments, *4*(1), 72-89.

Oishi, A.A., (2017). Análise estratigráfica de alta resolução aplicada à Formação Irati, Permiano da Bacia do Paraná, no estado de Goiás. Dissertação Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil, 91 p.

Peters, K. E., Walters, C. C. & Moldowan, J. M., (2005) The Biomarker Guide. 2, (Cambridge).

Radke, M., Welte, D. H., & Willsch, H. (1982). Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46(1), 1-10.

Sinninghe Damsté, J.S., et al (1995). Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 1895–1900.

Soares, P. C. (1991). Tectônica sinsedimentar cíclica na Bacia do Paraná: con-troles (Tese de doutorado), Universidade Federal do Paraná. Departamento de Geologia.).

Souza, I.V.A.F, Mendonça Filho J.G., Menezes T.R. (2005). Avaliação da influência térmica das intrusivas ígneas no principal horizonte potencialmente gerador da Bacia Do Paraná: Formação Irati. In: Third Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador.

Summons, R.E., et al (1992). Secular and environmental constraints on the occur-rence of dinosterane in sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 2437–2444. https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90200-3.

Ten Haven, H.L., et al. (1988). Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments, in: Fleet, A.J., Kelts, K., R, T.M. (Eds.), Lacustrine Petroleum Source Rocks. Geological Society of London, pp. 123–130.

Volkman, J.K., (1986). A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. Org. Geochem. 9, 83–99.

Werner, M., (2006). The stratigraphy, sedimentology, and age of the Late Palaeozoic Mesosaurus Inland Sea, SW-Gondwana:new implications from studies on sediments and altered pyroclastic layers of the Dwyka and Ecca Group (lower Karoo Supergroup) in southern Namibia. Tese.Geol. Inst. University of Würzburg.

Xia, L., Cao, J., Hu, W., Zhi, D., Tang, Y., Li, E., He, W. (2020). Coupling of paleoenvironment and biogeochemistry of deep-time alkaline lakes: A lipid biomarker perspective. Earth-Science Reviews, 103499.

Zalán, P.V., Wolff, S., Conceição, J.C.J., Marques, A., Astolfi, M.A.M., ieira, I.S., Appi, V.T. & Zanotto, O.A. (1990). Bacia do Paraná. Origem e Evolução de Bacias Sedimentares. PETROBRÁS/SEREC/CEN-SUD, Rio de Janeiro, p. 135-168.

CAPÍTULO 6

BIOMARCADORES PRESERVADOS EM CARBONATOS NEOPROTEROZOICOS REGISTRADOS NA FAZENDA ARRECIFE (FORMAÇÃO SALITRE) – BAHIA

Data de aceite: 01/01/2022
Data de submissão: 10/10/2021

Erika Gomes Martins
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ
http://lattes.cnpq.br/6385735872776462

Danielle da Costa Cavalcante
Laboratório de Estratigrafia Química e Geoquímica Orgânica, Universidade Estadual do Rio de Janeiro
http://lattes.cnpq.br/7446081252265215

Debora Bonfim Neves da Silva
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, Brasil
http://lattes.cnpq.br/1545259890781031

Egberto Pereira
Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia, Departamento de Estratigrafia e Paleontologia
http://lattes.cnpq.br/1043606043814998

RESUMO: Este estudo enfoca a análise de biomarcadores em carbonatos neoproterozoicos registrados na Fazenda Arrecife, pertencente à Formação Salitre, Grupo Una (Bahia). Foram extraídas sete amostras de um furo contínuo (MC-2-BA), caracterizadas por fácies estromatolíticas, laminito crenulado e laminito liso. Os biomarcadores saturados foram analisados por GC-MS. As distribuições de biomarcadores retratam um ambiente que apoiava uma comunidade microbiana diversa incluindo bactérias fototróficas, algas vermelhas e verdes e archaeas halofílicas. As baixas relações esterano / hopano em todas as amostras indicam que, embora os eucariotos estivessem presentes, uma comunidade microbiana representada por bactérias era dominante. Baseado na justaposição de condições anóxicas e redutoras, inferidas pela razão pristano/fitano, combinadas com condições óxicas, inferidas a partir da presença de homohopanos C31-C35, com grande predomínio dos compostos C31 e C32, é evidenciada uma estratificação redox para a Formação Salitre. As fácies laminito liso foram depositadas em um momento de menor salinidade da bacia, refletida principalmente pelas baixas abundâncias relativas dos isoprenoides i-25 e i-30 associada ao aumento expressivo dos terpanos tricíclicos. Em direção ao topo, onde são encontradas as fácies laminito crenulado e, mais próximas da superfície, fácies estromatolíticas, foram verificad s diminuição na abundância dos terpanos tricíclicos, associados ao aumento dos homohopanos e dos isoprenoides i-25 e i-30, sugerindo um ciclo de raseamento na bacia, com maior evaporação, resultando em águas de maior salinidade. As fácies microbiais também exibiram uma comunidade biológica ligeiramente distinta do laminito liso, representada por maior contribuição de algas eucariontes (refletida pela maior abundância relativa dos n-alcanos de alto peso molecular) e dos isoprenoides i-25 e i-30, possivelmente sendo uma resposta às condições ambientais de maior salinidade.

PALAVRAS-CHAVE: Fazenda arrecife, formação salitre, microbialitos, biomarcadores, neoproterozoico.

BIOMARKERS PRESERVED IN NEOPROTEROZOIC CARBONATES REGISTERED AT THE ARRECIFE FARM (SALITRE FORMATION) – BAHIA

ABSTRACT: This study focuses on the analysis of biomarkers in Neoproterozoic carbonates registered at the Arrecife Farm, belonging to the Salitre Formation, Una Group (Bahia). Seven samples were extracted from a continuous hole (MC-2-BA), characterized by stromatolitic facies, crenulated laminite and smooth laminite. Saturated biomarkers were analyzed by GC-MS. The biomarker distributions depict an environment that supported a diverse microbial community, including phototrophic bacteria, red and green algae, and halophilic archaea. The low sterane/hopane ratios in all samples indicate that, although eukaryotes were present, a microbial community represented by bacteria was dominant. Based on the juxtaposition of anoxic and reducing conditions, inferred by the pristane/phytane ratio, combined with oxic conditions, inferred from the presence of C31-C35 homohopanes, with a high predominance of C31 and C32 compounds, a redox stratification for the Salitre Formation gets evidenced. The smooth laminite facies got deposited when the basin had lower salinity, mainly reflected by the low relative abundances of the isoprenoids i-25 and i-30 associated with the significant increase in tricyclic terpanes. Toward the top, where crenulate laminite facies are stabilished and, closer to the surface, stromatolitic facies, a decrease in the abundance of tricyclic terpanes was observed, associated with an increase in homohopanes and isoprenoids i-25 and i-30, suggesting a cycle shallowing in the basin, with greater evaporation, resulting in water with greater salinity. The microbial facies also exhibited a slightly distinct biological community from the smooth laminite, represented by a higher contribution of eukaryotic algae (reflected by the greater relative abundance of high molecular weight n-alkanes) and the i-25, and i-30 isoprenoids, possibly being a response to higher salinity environmental conditions.
KEYWORDS: Arrecife farm, salitre formation, microbialites, biomarkers, neoproterozoic.

1 | INTRODUÇÃO

Os microbialitos podem ser descritos como estruturas organossedimentares, formadas pela atividade de micro-organismos juntamente com processos inorgânicos (Awramik e Grey, 2005).

A caracterização dessas estruturas antigas por observações diretas das comunidades de formação de tapetes originais é limitada pelo potencial de fossilização extremamente baixo da maioria dos micro-organismos, especialmente bactérias (Thiel *et. al*., 1997).

Na ausência de microfósseis de diagnóstico, os fósseis moleculares (biomarcadores) detêm o maior potencial para elucidar as comunidades microbianas, seu ambiente e / ou a maturidade térmica das rochas sedimentares nas quais estão contidos.

O presente estudo foi realizado para obter uma melhor compreensão da evolução microbiana inicial dos microbialitos Neoproterozoicos da Fazenda Arrecife (Formação Salitre, Bahia).

Dentro deste contexto, analisamos os biomarcadores a fim de i) avaliar as condições ambientais presentes quando esses sedimentos foram depositados; ii) caracterizar a comunidade biológica contribuinte para a matéria orgânica preservada nessas rochas; iii)

comparar fácies microbialíticas (estromatólitos e laminito crenulado) com os carbonatos associados (laminito liso) para verificar se as diferenças faciológicas poderiam repercutir em características geoquímicas distintas em relação a origem da fonte.

2 | ÁREA DE ESTUDO

Os microbialitos, alvos dessa pesquisa, são encontrados na propriedade rural conhecida por “Fazenda Arrecife”, abrangendo uma área de cerca de 5 km², inserida na região centro-norte do estado da Bahia, no município de Várzea Nova, no domínio fisiográfic da Chapada Diamantina Oriental, entre os paralelos 11° 00’ e 11° 50’ S e meridianos de 40° 15’ e 41° 18’’ WGr (Figura 01).

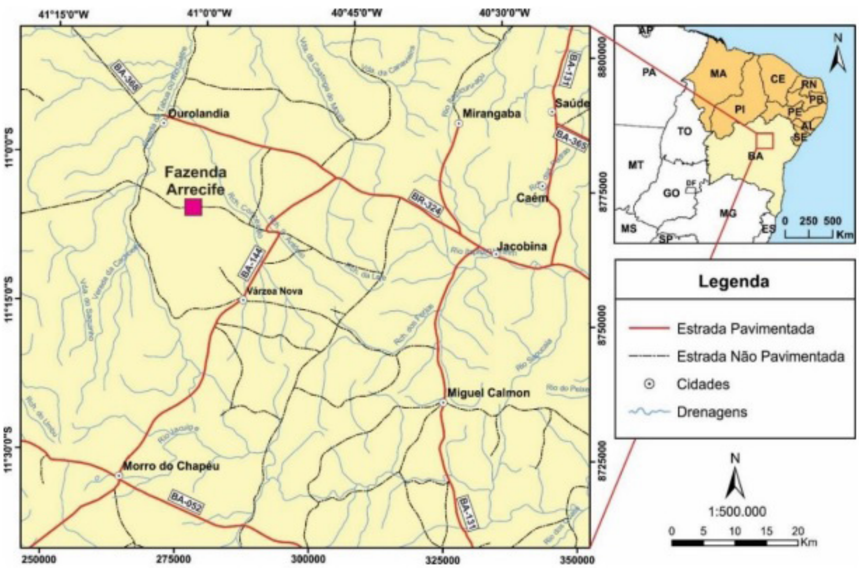


Figura 01: Localização da Fazenda Arrecife. Fonte: Lima, R. S. (2017).

2.1 Caracterização geológica regional

A Formação Salitre, em que estão inseridos os afloramentos observados na Fazenda Arrecife, localiza-se no interior do Cráton do São Francisco, o qual, segundo a conceituação de Almeida *et. al*. (1977), representa um extenso núcleo estabilizado no final do Proterozoico Inferior e limitado por “corredores” de rochas que foram deformadas durante o Ciclo Brasiliano, no Proterozoico Superior.

As rochas que afloram na Fazenda Arrecife pertencem à Bacia de Irecê e são coberturas Neoproterozoicas intracratônicas descontínuas inseridas no Grupo Una, que compreende as Formações Bebedouro, na base, e Salitre, no topo.

Os sedimentos da Formação Bebedouro são considerados de origem glácio-marinha por Guimarães (1996). Já a Formação Salitre, na qual está inserida a Fazenda Arrecife, é composta por carbonatos, depositados em um mar raso, epicontinental, em uma extensa plataforma, do tipo rampa carbonática, implantada após o evento glacial (Misi 1976; 1993).

2.2 Arcabouço Estrutural

As unidades situadas no Cráton São Francisco apresentam deformação e metamorfismo incipiente (ou mesmo ausente), tornando-se gradualmente mais deformada e metamórfica até atingir a região da faixa dobrada, impondo um limite gradativo entre o domínio cratônico e o domínio da faixa (Uhlein *et al*., 2004).

As principais deformações que afetaram a Bacia de Irecê estão refletidas nos cavalgamentos e dobras assimétricas orientadas em torno de E–W, com vergência para sul. São deformações epidérmicas, originadas a partir dos esforços compressivos oriundos das faixas de dobramentos marginais Neoproterozoicas-Brasilianas, que penetram por dezenas de quilômetros no interior da região cratônica e redobram, localmente, estruturas pretéritas, representadas por dobras suaves e falhas orientadas N–S (Bizzi *et. al*., 2003).

3 | MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostragem

Foi realizada uma sondagem no entorno da Fazenda Arrecife (Furo MC-2-BA), que alcançou 182 m dentro da Formação Salitre. A partir de estudos prévios, foram selecionadas sete amostras, baseadas em sua faciologia e maiores valores de COT (Carbono Orgânico Total) (Tabela 1) para análise de biomarcadores, realizada no Laboratório de Estratigrafi Química e Geoquímica Orgânica (LGQM) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

A Formação Salitre se destaca pela abundância de microbialitos, de diversas naturezas e morfologias. Para caracterizar essa diversidade, foram escolhidas amostras de carbonatos microbiais pertencentes às fácies estromatólito e laminito crenulado, que exibem alternância de lâminas crenuladas milimétricas, convexas, com acúmulo de matéria orgânica associada aos biofilmes típicos dos microbialitos e amostras de carbonato de laminito liso, que exibem uma laminação bem definida, porém sem a crenulação observadas nas amostras anteriores.

Amostra	Profundidade (m)	Fácies	COT%
MC-2-BA	7,25	Estromatólito	0,26
	26		0,77
	52,4	Laminito crenulado	0,48
	96,5		0,30
	112,8	Laminito liso	0,13
	135,05		0,11
	157,3		0,05

Tabela 1: Amostras coletadas na Fazenda Arrecife.

3.2 Preparação das amostras

Os solventes utilizados foram n-hexano e diclorometano (DCM), de grau cromatográfico (mínimo de 99,9% de pureza, Merck®)

As vidrarias utilizadas ficaram submersas na solução detergente Extran® 5% por 24h. Após este período foram enxaguadas, no mínimo quatro vezes, com água corrente e depois com água deionizada MiliQ®.

As amostras de rocha foram maceradas manualmente, utilizando um gral de ágata e pistilo, até um tamanho de grão >80 mesh. Todo material utilizado na preparação das amostras foi lavado com água e detergente neutro e, depois, rinsado com solução hidroalcóolica de etanol 92,5°GL e secos com auxílio de jato de ar comprimido, antes e entre as amostras.

Aproximadamente 150 g do pó de rocha de cada amostra foram extraídos por 48 horas com diclorometano em um aparelho Soxhlet. Os extratos obtidos foram separados em frações saturadas e aromáticas por cromatografia líquida em colunas de vidro embaladas a seco com 1,4 g de sílica gel. Hidrocarbonetos saturados foram eluídos com n-hexano (4 mL) e hidrocarbonetos aromáticos com n-hexano: DCM (1:1 v/v, 4 mL).

3.3 Ensaios em branco

A fim de avaliar os contaminantes do laboratório, foram analisados brancos cumulativos do sistema de laboratório.

Cada etapa do ensaio (extração, secagem da matéria orgânica e fracionamento) foi feita sem extrato de rocha, portanto, sem biomarcadores a serem extraídos. Foram usados sete conjuntos de vidrarias. As alíquotas foram extraídas e injetadas no CG-MS. Dessa forma, as interpretações dos cromatogramas puderam ser feitas e possíveis fontes de contaminação puderam ser avaliadas. Posteriormente, já tendo a quantificaçã dos possíveis biomarcadores contidos nos conjuntos de amostras, o mesmo conjunto de vidrarias foi utilizado para a extração dos extratos de rocha. Ou seja, o conjunto de vidraria 1 foi usado para a amostra de profundidade 7,25 m; o conjunto 2 para a amostra de 26 m; o conjunto 3 para a amostra de 52,4 m e assim por diante.

Assim, foi possível fazer uma comparação entre os cromatogramas obtidos a partir do procedimento de extração sem amostra com aqueles obtidos com o extrato de rocha, sendo possível identificar compostos contaminantes, que apareceriam no procedimento sem extrato e, posteriormente, com o extrato da rocha, garantindo que aqueles resultados eram sinais da rocha e não provenientes do laboratório.

3.4 Espectrometria de massa por cromatografia gasosa (GC/MS)

As análises de cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS) foram realizadas em um Agilent 6890 GC acoplado a um MS de setor duplo Micromass Autospec Premier. O GC foi equipado com uma coluna capilar DB-5MS (60 m × 0,25 mm de diâmetro interno, espessura de filme de 0,25 μm) e utilizou hélio (fluxo constante de 1 ml / min) como gás de transporte.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Distribuição dos n-alcanos: evidências de bactérias e algas

A distribuição dos n-alcanos foi interpretada a partir dos cromatogramas de íon m/z 85 (Figura 02).

Os n-alcanos são derivados de componentes de membrana celular, como fosfolipídios e esfingolipídios, produzidos por bactérias e algas; biopolímeros polimetilênicos, biossintetizados por microalgas (Tegelaar *et al*., 1989) e ceras introduzidas por detritos de plantas vasculares (Hedberg, 1968).

As distribuições de n-alcanos podem variar dependendo da fonte biológica. Por exemplo, concentrações elevadas de n-alcanos com números ímpares de carbono entre C15 e C19, com máximo em C17, apontam para a presença de cianobactéria (Fowler, 1992; Hoffmann *et al*., 1987). Bactérias e algas tendem a produzir n-alcanos de baixo peso molecular (<n-C25), enquanto as plantas superiores sintetizam preferencialmente n-alcanos de alto peso molecular (> n-C25; Tissot & Welte, 1984).

Os vegetais superiores se desenvolveram no Siluriano (Eglinton e Hamilton, 1967), portanto em amostras pré-cambrianas não é possível que n-alcanos de alto peso molecular singenéticos sejam derivados de plantas terrestres. Em amostras pré-cambrianas, acredita-se que n-alcanos com número de carbono <25 sejam derivados de fontes bacterianas e/ou algais, enquanto n-alcanos com número de carbono > 25 podem ser derivados de esporos de fungos, bactérias sulfato redutoras e/ou ou algumas algas (Wang e Simoneit, 1995).

Em rochas sedimentares com pouca ou nenhuma contribuição de matéria orgânica terrígena, os algaenanos são provavelmente as fontes mais importantes de hidrocarbonetos alifáticos de alto peso molecular (Peters *et. al*., 2005).

Algaenanos são macromoléculas insolúveis, não hidrolisáveis e altamente alifáticas que servem como um componente estrutural na parede celular de várias algas verdes marinhas (Derenne *et al*., 1992; Gelin *et al*., 1996) e de água doce (Blokker *et al*., 1998)

(clorófitas) e eustigmatófitos marinhos (Geli *et al.*, 1996, 1999).

Uma característica notável de todas as amostras da Formação Salitre são as baixas concentrações de n-alcanos com baixo pelo molecular menores que C15, que são consistentes com um condensado que sofreu perda por evaporação de componentes mais leves.

Distribuições bimodais de n-alcanos (máximas entre C15-C18 e C22-C31) são encontradas nas amostras 7,25 m, 26 m e 96,5 m. Um padrão unimodal com o máximo em torno de C22-C29 é encontrado na amostra 52,4 m, enquanto na amostra 135,05 m também é observada uma distribuição unimodal centrada nos compostos C22-C27.

Essas distribuições refletem contribuições tanto de n-alcanos de baixo peso molecular (<C25), sintetizados preferencialmente por algas e bactérias (Tissot & Welte, 1984), quanto de n-alcanos de alto peso molecular (>25), derivados possivelmente de algaenanos (Peters *et. al.*, 2005), sugerindo contribuição de algas verdes.

Já nas amostras 112,8 m e 157,3 m, diferente das anteriores, verifica-se uma distribuição unimodal com máximo em torno de C22-C25, ou seja, centrada em n-alcanos de baixo peso molecular (<C25), derivadas de fontes bacterianas e/ou algais.

A abundância relativa dos n-alcanos de alto peso molecular, de modo geral, diminui nos intervalos de maior profundidade do furo de sondagem.

Se considerarmos que algas são as precursoras dos n-alcanos de alto peso molecular, podemos associar que as amostras microbiais tiveram maior contribuição dessa biota algal, já que essas amostras exibiram maior conteúdo de n-alcanos de alto peso molecular.

4.2 Distribuição dos isoprenoides Pristano e Fitano: evidências para organismos fototróficos e condições redo

Todas as amostras contêm o isoprenoide regular fitano (F). Já o pristano (P) é encontrado apenas nas amostras 7,25 m, 26 m e 135,05 m (Figura 02).

Embora os precursores de pristano e fitano possam ser produzidos por vários organismos diferentes, sua fonte mais comum são os organismos fototróficos (Powell e McKirdy, 1973).

O pristano e o fitano são geralmente considerados como um produto da degradação do fitol derivado da (bacterio) clorofila e suas proporções são comumente usadas para interpretar as condições redox de antigos ambientes deposicionais. Condições anóxicas durante a diagênese promovem a conversão de fitol em fitano, enquanto as condições óxicas promovem a conversão em pristano (Peters et. al., 2005). Assim, as razões P / F <1 são comumente explicadas pela exposição diagenética precoce da clorofila a condições redutoras, enquanto as razões> 1 sugerem tempos de exposição ao oxigênio elevados (Waples e Machihara, 1991).

Os valores da razão P/F para a Formação Salitre não puderam ser calculados para

todas as amostras, já que na maioria delas o pristano não foi encontrado. Os valores que puderam ser calculados são de 0,38, 0,21 e 0,38, para as amostras MC-2-BA 7,25 m, 26 m e 135,05 m, respectivamente. Esses valores são menores que 1,0, indicando que o fitan é mais abundante do que o pristano, sugerindo condições redutoras.

4.3 Distribuição de isoprenoides i-25 e i-30 (esqualano): evidências para archaea halofílica e indicadores de salinidade

Em todas as amostras da Fazenda Arrecife foram encontrados isoprenoides pentametileicosano (i-C25) e esqualano (i-C30), sendo o i-30 ausente nas amostras 112,8 e 157,3 m (Figura 02).

A presença dos isoprenoides i-25 e i-30 é interpretada para refletir a entrada de archaeas halofílicas (Fu et al., 1986; Ten Haven et al., 1986), particularmente abundantes em ambientes hipersalinos (Mello e Maxwell, 1990; Mello et al., 1993; Mello et al., 1995; Schwark et al., 1998).

De modo geral, é observada uma diminuição da abundância relativa desses isoprenoides com o aumento da profundidade, estando até mesmo ausente o i-30 nas profundidades 112,8 m e 157,3 m, refletindo intervalos de menor salinidade no momento da deposição.

4.4 Distribuição dos terpanos

A identificação dos terpanos tri, tetra e pentacíclicos foi realizada através da análise dos cromatogramas de massas m/z 191 (Figura 02).

Os terpanos tricíclicos são derivados de poliprenóis de precursores bacterianos, considerados importantes constituintes da membrana de células de organismos procariontes (Ourisson *et al.*, 1982).

Os hopanos são originários de uma ampla gama de organismos procarióticos. Os seus precursores são bacterioanepanolóis (BHPs), compostos contidos nas membranas das células lipídicas de diversas bactérias (por exemplo, Ourisson *et al.*, 1984; Talbot e Farrimond, 2007).

Para os terpanos tricíclicos, o C23 foi o composto mais abundante em todas as amostras. Vários tipos de ambientes deposicionais têm mostrado que C23 é frequentemente dominante em óleos de origem marinha, enquanto os membros C19 e C20 são mais abundantes em óleos de origem terrestre (Peters et. al., 2005).

Os hopanos regulares C29 e C30 são os mais abundantes em todas as amostras.

Nas amostras 7,25 m, 26 m, 52,4 m e 96,5 m ocorre predomínio do C30 em relação ao C29. Na amostra 112,8 m há uma ligeira predominância do C29 em relação ao C30. A amostra 135,05 m não exibe uma predominância clara de C30 em relação a C29. Já a amostra 157,3 m exibe um discreto predomínio do C30 sobre o C29.

A principal fonte de hopanos sedimentares é de organismos procarióticos (Ourisson *et al.*, 1979). Além disso, hopanos específicos e razões de hopano podem ser usados para

fazer inferências sobre o ambiente deposicional, especialmente em relação às condições redox presentes durante a deposição e diagênese inicial da matéria orgânica.

Uma gama completa de C31-C35 de hopanos estendidos, que diminuem progressivamente com o aumento do número de carbono, foram identificados em todas as amostras, sendo o C31 o mais abundante. Também há predomínio dos epímeros S em relação aos epímeros R.

Os hopanos estendidos C31-C35 também podem fornecer informações importantes sobre as condições redox na configuração deposicional. Bacteriohopanetetrol, o precursor dos hopanos estendidos C31-C35 são sintetizados por bactérias aeróbias (Ourisson *et al.*, 1979), o que sugere condições óxicas.

A observação dos homohopanos indica predomínio dos picos C31 e C32, sugerindo paloambiente deposicional sub-óxico a óxico (Nazir, 2013).

Os homohopanos C34 e C35 são tipicamente preservados apenas sob condições altamente redutoras (Peters e Moldowan, 1991).

A principal diferença observada na distribuição dos terpanos nas amostras analisadas está relacionada aos hopanos estendidos e aos tricíclicos.

Nas amostras mais rasas (7,25 m, 26 m, 52,4 m e 96,5 m), há o predomínio dos hopanos estendidos em relação aos terpanos tricíclicos. Com o aumento da profundidade, a concentração dos terpanos tricíclicos aumenta consideravelmente em relação aos hopanos estendidos, como verificado nas amostras 12,8 m, 135,05 m e 157,3m.

Essas distribuições de terpanos podem indicar uma mudança na fonte biológico e/ou no ambiente deposicional, documentando a evolução geoquímica do ambiente deposicional.

De Grande et al. (1993) relataram terpanos tricíclicos proeminentes em ambientes lacustres salinos e marinhos carbonáticos, indicando que o precursor viveu em condições de salinidade moderada.

Em termos de condições de deposição da fonte, Dahl et al. (1993) sugerem que os precursores dos hopanos predominam durante a época de maior anoxia e / ou salinidade, enquanto os precursores de terpanos tricíclicos estão em maior abundância relativa em condições mais óxicas / menos salinas.

É possível correlacionar a abundância dos terpanos tricíclicos à distribuição dos isoprenoides i-25 e i-30, indicativos de hipersalinidade. Nas amostras mais profundas, esses compostos também são verificados em menor abundância e / u ausentes.

Considerando que os compostos i-25 e i-30 são usados como indicadores de deposição em condições hipersalinas, as amostras mais profundas parecem refleti condições de salinidade mais baixa, sugerindo uma resposta devido a alteração das condições de salinidade no momento da deposição.

4.5 Distribuição dos esteranos: evidências de algas vermelhas e verdes

Através da análise dos cromatogramas de massas m/z 217 foi possível a identificaçã de esteranos de C27 a C29 (Figura 3).

Todas as amostras apresentaram o predomínio do C27 com configura ão αββ.

A aplicação da distribuição de esteranos regulares C27, C28 e C29 na determinação da fonte biológica de matéria orgânica é baseada na observação de que esteranos são derivados de esteróis encontrados na maioria das plantas superiores e algas, mas são raros ou ausentes em organismos procarióticos (Waples & Machiara, 1991).

A predominância de C29 é um indicativo de uma forte contribuição de matéria orgânica de fontes terrestres. Já o predomínio do esterano C27 indicaria matéria orgânica derivada de plâncton marinho. O esterano C28 é geralmente encontrado em menor abundância e indica forte contribuição de algas lacustres (Waples & Machihara,1991).

No entanto, esteróis C29, precursores do esterano C29, podem ser produzidos por algas verdes (Volkman *et al*.,1994), sendo a provável fonte desse composto no pré-cambriano.

Distribuições dominadas por esteranos C29 foram observadas em amostras geológicas Neoproterozóicas em todo o mundo (Fowler e Douglas, 1987; Summons e Powell, 1992; Peters *et al*., 1995) e são atribuídas a algas verdes (Grantham e Wakefield 1988), que devem ter sido importantes produtores primários na época.

Em contraste, o precursor de esterano C27 é produzido predominantemente por algas vermelhas (Volkman, 1986).

Como em todas as amostras estudadas ocorre predomínio do C27, pode-se propor que houve uma proliferação de algas vermelhas no momento da deposição da rocha-fonte, refletida na abundância dominante de esteranos C27, com uma contribuição secundária de algas verdes, refletida pelo C29

4.6 Parâmetro Esterano/Hopano: organismos procarióticos versus eucarióticos

A razão esterano/hopano, que é usada para indicar a razão de entrada procariótica versus eucariótica para um sistema, pode ser usada para avaliar ainda mais a fonte de matéria orgânica (Peters *et al*., 2005).

Em geral, altas concentrações de esteranos e esteranos/hopanos altos (≥1) indicam predomínio de entrada eucariótica (por exemplo, Moldowan et al., 1985). Por outro lado, esteranos baixos e esteranos/hopanos baixos são mais indicativos de contribuição procariótica (por exemplo, Tissot e Welte, 1984).

Uma avaliação qualitativa das entradas relativas de organismos eucarióticos e procarióticos, representados pela proporção de esteranos/hopanos < 1 (Tabela 2), mostra que, embora os eucariotos estivessem presentes, os procariotos eram dominantes.

	Amostras	Esterano/Hopano
Furo MC-02-BA	7,25 m	0,36
	26 m	0,33
	52,4 m	0,30
	96,6 m	0,23
	112,8 m	0,22
	135,05 m	0,28
	157,3 m	0,30

Tabela 2: Razão esterano/hopano para as amostras analisadas.

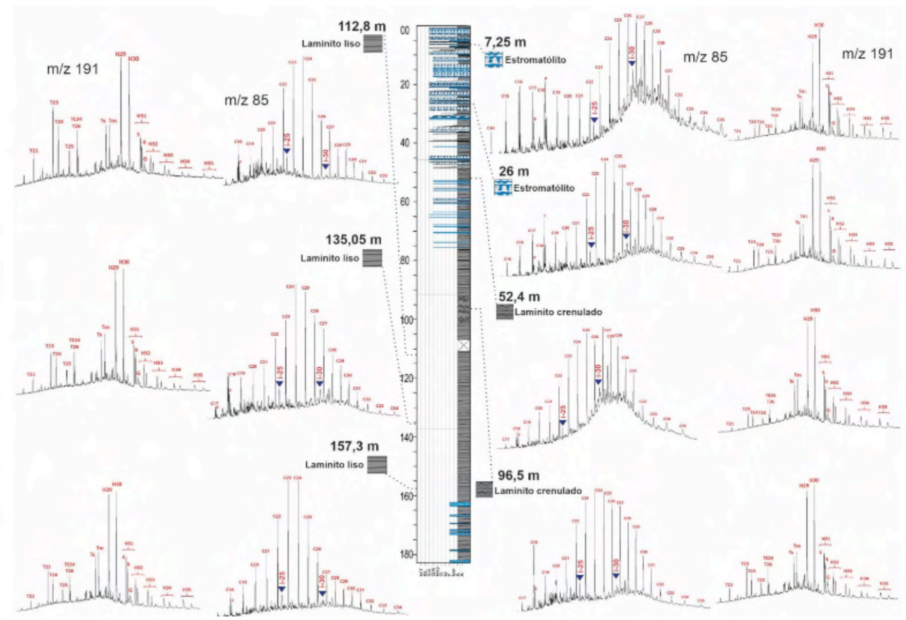


Figura 2: Cromatogramas de íon m/z 85 e m/z 191 das amostras do furo MC-2-BA.

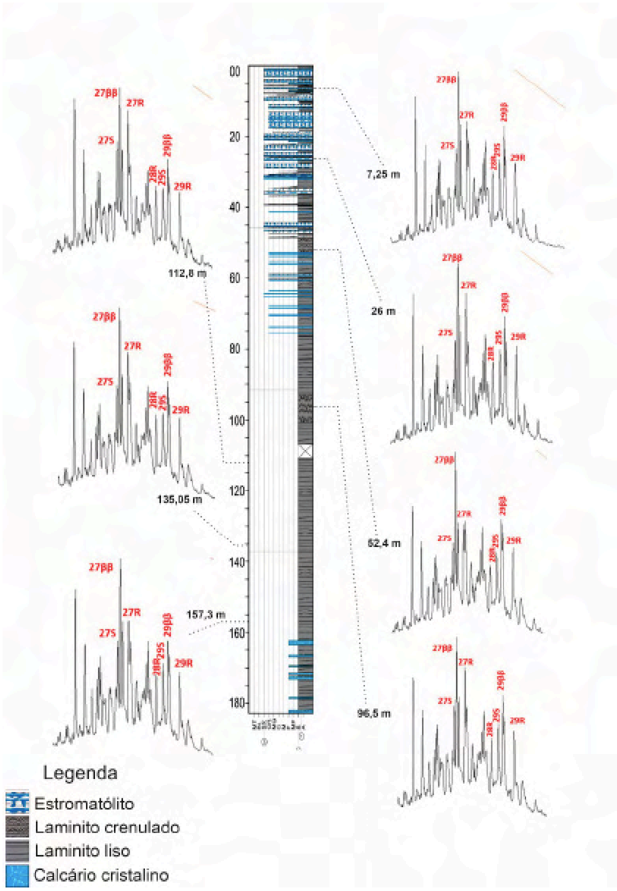


Figura 3: Cromatogramas de íon m/z 217 para as amostras do furo MC-2-BA.

4.7 Deposição das fácies microbiais e laminito liso na Fazenda Arrecife

As mudanças encontradas na distribuição dos biomarcadores sugerem uma combinação de processos físicos/químicos e biológicos, refletidos pela mudança faciológica.

Uma série de parâmetros moleculares diferiram entre as fácies microbiais e laminito liso, apontando claramente para diferenças ambientais e nas comunidades microbianas responsáveis pela produção de matéria orgânica.

Em primeiro lugar, a distribuição dos n-alcanos evidencia diferenças entre as fácies.

As fácies microbiais (estromatólito e laminito crenulado) contêm maior concentração relativa dos n-alcanos de alto peso molecular, derivados de possíveis algas eucarióticas, enquanto nas fácies laminito liso esses compostos são verificados em menor abundância e/ou ausentes, com predomínio de n-alcanos de baixo peso molecular, sintetizados principalmente por bactérias.

Em segundo lugar, a distribuição dos isoprenoides i-25 e i-30, marcadores associados

à hipersalinidade, refletem um intervalo de menor salinidade no momento da deposição das fácies laminito liso.

Em terceiro lugar, é observada uma notável diferença na distribuição dos terpanos tricíclicos e homohopanos.

As fácies microbiais apresentam menor abundância relativa de terpanos tricíclicos e maior abundância dos homohopanos quando comparadas às fácies laminito liso, que, por sua vez, exibe maior abundância relativa de terpanos tricíclicos, associada à uma diminuição dos homohopanos. Diversos autores mostraram que essa relação pode ser controlada pela salinidade: em momentos de maior salinidade, há o predomínio dos homohopanos em relação aos terpanos tricíclicos.

Esses resultados são coerentes com a distribuição dos isoprenoides i-25 e i-30, que também refletiram um momento de menor salinidade na deposição d   laminito liso.

Considerando que, se o aumento da abundância dos terpanos tricíclicos associado à diminuição dos homohopanos e dos isoprenoides i-25 e i-30, são devidos a mudanças na salinidade, essas condições sugerem uma área de salinidade relativamente mais baixa no momento da deposição das amostras mais profundas, refletidas pe as fácies laminito liso.

Essa condição deposicional parece estar associada a um controle eustático. A deposição das fácies laminito liso pode ter sido governada por condições climáticas possivelmente associadas à deglaciação, que permitiu a implantação de um corpo d'água perene, o qual se desenvolveu a rampa carbonática.

Aliada a uma progressiva salinização da bacia, claramente evidenciada pela distribuição dos terpanos tricíclicos e isoprenoides i-25 e i-30, provavelmente devido a um confinamento da bacia de deposição e aumento nas condições de evaporação, produz o palco ideal para o desenvolvimento dos depósitos microbiais.

Assim, a expansão e ocupação da área deposicional pelos estromatólitos só foi possível pelas condições ótimas que estavam sendo progressivamente implantadas na bacia. Dessa forma, o registro dessa fácies deposicional irá ocorrer de maneira restrita no registro sedimentar, como observada apenas na parte superior do furo MC-2-BA.

Essas mudanças ambientais, principalmente associada à salinidade, refletem uma consequente mudança biológica, devido à adaptação dos organismos ao ambiente. A principal diferença da fonte biológica é refletida pela maior abundância de possíveis algas e archaeas nas fácies microbiais.

5 | CONCLUSÕES

As razões de isomerização dos homohopanos e esteranos indicam baixa maturidade térmica da matéria orgânica de todas as amostras analisadas, consistentes com a estabilidade estrutural da bacia geológica e baixo grau metamórfico da Formação Salitre, sugerindo que os biomarcadores encontrados são provavelmente singenéticos.

Distribuições e proporções de biomarcadores calculadas para a Formação Salitre mostram evidências de estratificação redox. Isso é baseado na justaposição de condições anóxicas e redutoras, inferidas pela razão pristano/fitano, combinadas com condições óxicas, inferidas a partir da presença de homohopanos C31-C35, com grande predomínio dos compostos C31 e C32.

A presença de isoprenoides i-25 e i-30 apoiam a suposição de um ambiente salino a hipersalino para as rochas da Formação Salitre.

Tomadas em conjunto, as distribuições de biomarcadores presentes nas amostras da Formação Salitre retratam um ambiente que apoiava uma comunidade microbiana diversa incluindo bactérias fototróficas, archaeas halofílicas algas vermelhas e verdes.

Isso é corroborado por outros estudos de biomarcadores em amostras Pré-Cambrianas brasileiras (Olcott et al., 2005; Miller, 2012; Little et al., 2013, Webb, 2013; Sousa Júnior et. al., 2017). Esses autores encontraram o mesmo consórcio de micro-organismos identificados em nosso estudo

A presença de esteranos nas amostras da Formação Salitre sugere que os eucariotos contribuíram para o reservatório orgânico preservado nessas rochas. No entanto, as relações esterano / hopano em todas as amostras são baixas, indicando que, embora os eucariotos estivessem presentes, uma comunidade microbiana dominada por bactérias era dominante.

De forma geral, os resultados biomarcadores lipídicos registrados neste estudo são consistentes com o que foi relatado por Little *et. al*., (2013), estudando o Grupo Bambuí, cronocorrelato ao Grupo Una, o qual está inserida a Formação Salitre.

Diferenças nas distribuições dos biomarcadores sugerem que as fácies laminito liso foram depositadas em um momento de menor salinidade na bacia, refletid principalmente pela abundância dos terpanos tricíclicos, associados à diminuição dos homohopanos e isoprenoides i-25 e i-30. Em direção ao topo, onde são encontradas as fácies laminito crenulado e, mais próximas da superfície, fácies estromatolíticas, foram verificados diminuição na abundância dos terpanos tricíclicos, associados ao aumento dos homohopanos e dos isoprenoides i-25 e i-30, sugerindo um ciclo de raseamento na bacia, com maior evaporação, resultando em águas de maior salinidade.

Esses resultados são coerentes com a distribuição dos n-alcanos, que também demonstra diferença na distribuição no mesmo intervalo de profundidade, refletind possíveis mudanças ambientais, como a salinidade, indicada pela distribuição dos terpanos, homohopanos e isoprenoides, e, consequentemente, da comunidade biológica, que se adapta as condições ambientais, refletido por mudança fa iológica.

Os resultados obtidos nas rochas carbonáticas da Formação Salitre demonstram a capacidade de recuperar biomarcadores em rochas tão antigas e são uma evidência direta de que esses organismos eram de fato um dominante componente dos microbialitos antigos.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, FFM de et al. Províncias estruturais brasileiras. **Simpósio de Geologia do Nordeste**, v. 8, n. 1977, p. 363-391, 1977.

AWRAMIK, Stanley M.; GREY, Kathleen. Stromatolites: biogenicity, biosignatures, and bioconfusion. In: **Astrobiology and Planetary Missions**. International Society for Optics and Photonics, 2005. p. 59060P.

BIZZI, Luiz Augusto et al. **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil: texto, mapas e SIG**. 2003.

BLOKKER, Peter et al. Chemical structure of algaenans from the fresh water algae Tetraedron minimum, Scenedesmus communis and Pediastrum boryanum. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 5-7, p. 1453-1468, 1998.Brito Neves, B. B. D., & Pedreira, A. J. (2008). Diamictitos e Cap Dolomites Sturtianos Sobre o Grupo Jacobina-Araras, Norte de Campo Formoso, Bahia.

BROCKS, Jochen J. et al. A reconstruction of Archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 22, p. 4321-4335, 2003.

DAHL, Jeremy; MOLDOWAN, J. Michael; SUNDARARAMAN, Padmanabhan. Relationship of biomarker distribution to depositional environment: Phosphoria Formation, Montana, USA. **Organic Geochemistry**, v. 20, n. 7, p. 1001-1017, 1993.

DE GRANDE, S. M. B.; NETO, FR Aquino; MELLO, M. R. Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleums. **Organic geochemistry**, v. 20, n. 7, p. 1039-1047, 1993.

DERENNE, S. et al. Non-hydrolysable macromolecular constituents from outer walls of Chlorella fusca and Nanochlorum eucaryotum. **Phytochemistry**, v. 31, n. 6, p. 1923-1929, 1992.

EGLINTON, Geoffrey; HAMILTON, Richard J. Leaf epicuticular waxes. **Science**, v. 156, n. 3780, p. 1322-1335, 1967.

FOWLER, M. G.; DOUGLAS, ANDA G. Saturated hydrocarbon biomarkers in oils of Late Precambrian age from Eastern Siberia. **Organic Geochemistry**, v. 11, n. 3, p. 201-213, 1987.

FU, Jiamo. Peculiarities of Salt Lake sediments as potential source rocks in China. **Org. Geochem.**, v. 10, p. 119-126, 1986.

GELIN, Fran90is et al. Novel, resistant microalgal polyethers: an important sink of organic carbon in the marine environment?. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 7, p. 1275-1280, 1996.

GELIN, F. et al. Distribution of aliphatic, nonhydrolyzable biopolymers in marine microalgae. **Organic Geochemistry**, v. 30, n. 2-3, p. 147-159, 1999.

GRANTHAM, P. J.; WAKEFIELD, L. L. Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. **Organic geochemistry**, v. 12, n. 1, p. 61-73, 1988.

GROTZINGER, John P.; KNOLL, Andrew H. Stromatolites in Precambrian carbonates: evolutionary mileposts or environmental dipsticks?. **Annual review of earth and planetary sciences**, v. 27, n. 1, p. 313-358, 1999.

GUIMARÃES, José Torres. **A Formação Bebedouro no Estado da Bahia: Faciologia, estratigrafia e ambientes de sedimentação**. 1996. Tese de Doutorado.

HEDBERG, Hollis D. Significance of high-wax oils with respect to genesis of petroleum. **AAPG Bulletin**, v. 52, n. 5, p. 736-750, 1968.

LIMA, Rebeca Seabra de. **Imageamento e modelagem digital com GPR em microbialitos da Fazenda Arrecife, Chapada Diamantina (BA), NE do Brasil**. 2017. Dissertação de Mestrado. Brasil.

LITTLE, Jess; MILLER, Kristen; KAUFMAN, Alan J. Biomarker analysis of carbon rich shales in the Neoproterozoic Bambui Group, Brazil. 2013.

MELLO, M. R.; MAXWELL, J. R. Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the brazilian continental margin: Chapter 5. 1990.

MELLO, Marcio R. et al. Geochemical and Micropaleontological Characterization of Lacustrine and Marine Hypersaline Environments from Brazilian Sedimentary Basins: Chapter 3. 1993.

MELLO, Márcio Rocha; TELNAES, N.; MAXWELL, J. R. The hydrocarbon source potential in the Brazilian marginal basins: a geochemical and paleoenvironmental assessment. 1995.

MILLER, Kristen Elizabeth. **An Integrated Isotopic and Biomarker Analysis of the Glaciogenic Vazante Group, Brazil**. 2012. Tese de Doutorado.

MISI, A. **As sequências Bambuı no Estado da Bahia e as mineralizaçoes de chumbo-zinco associadas**. 1976. Tese de Doutorado. Tese Livre Docência (Professor Thesis), Universidade Federal Da Bahia, Salvador.

MISI, A. A sedimentação carbonática do Proterozóico Superior no cráton do São Francisco: evolução diagenética e estratigrafia isotópica. In: **II Symposium on the São Francisco Craton, Extended Abstracts, Salvador, Brazil**. 1993. p. 192-193.

MOLDOWAN, J. Michael; ALBRECHT, Pierre; PHILP, R. Paul. Biological markers in sediments and petroleum. 1992.

NAZIR, Arif. **Biomarkers and pyrolysis parameters to investigate hydrocarbon generating potential of cretaceous sequences**. 2013. Tese de Doutorado. UNIVERSITY OF ENGINEERING AND TECHNOLOGY LAHORE–PAKISTAN.

OLCOTT, Alison N. et al. Biomarker evidence for photosynthesis during Neoproterozoic glaciation. **Science**, v. 310, n. 5747, p. 471-474, 2005.

OURISSON, Guy; ALBRECHT, Pierre; ROHMER, Michel. Predictive microbial biochemistry—from molecular fossils to procaryotic membranes. **Trends in Biochemical Sciences**, v. 7, n. 7, p. 236-239, 1982.

OURISSON, Guy; ALBRECHT, Pierre; ROHMER, Michel. The microbial origin of fossil fuels. **Scientific American**, v. 251, n. 2, p. 44-51, 1984.

PEDREIRA, A. J. O Supergrupo Espinhaço na Chapada Diamantina Centro-oriental, Bahia: sedimentologia, estratigrafia e tectônica. **São Paulo**, 1994.

PETERS, K. E. et al. Recognition of an Infracambrian source rock based on biomarkers in the Baghewala-1 oil, India. **AAPG bulletin**, v. 79, n. 10, p. 1481-1493, 1995.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. **Organic geochemistry**, v. 17, n. 1, p. 47-61, 1991.

PETERS, Kenneth Eric et al. **The biomarker guide**. Cambridge university press, 2005.

POWELL, T. G.; MCKIRDY, D. M. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. **Nature Physical Science**, v. 243, n. 124, p. 37-39, 1973.

SCHINTEIE, Richard; BROCKS, J. J. Paleoecology of Neoproterozoic hypersaline environments: Biomarker evidence for haloarchaea, methanogens, and cyanobacteria. **Geobiology**, v. 15, n. 5, p. 641-663, 2017.

SCHWARK, L.; VLIEX, M.; SCHAEFFER, P. Geochemical characterization of Malm Zeta laminated carbonates from the Franconian Alb, SW-Germany (II). **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 8, p. 1921-1952, 1998.Seifert, W. K., & Moldowan, J. M. (1980). The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth*, *12*, 229-237.

SEIFERT, WOLFGANG K.; MOLDOWAN, J. MICHAEL. Use of biological markers in petroleum exploration. **Methods in geochemistry and geophysics**, v. 24, p. 261-290, 1986.

SOUSA JUNIOR, Gustavo Rodrigues de et al. **Caracterização Geoquímica de Betumes das Capas Carbonáticas do Craton Amazônico, Brasil**. 2017.

SUMMONS, Roger E.; POWELL, Trevor G. Hydrocarbon composition of the Late Proterozoic oils of the Siberian Platform: Implications for the depositional environment of source rocks. In: **Early organic evolution**. Springer, Berlin, Heidelberg, 1992. p. 296-307.

TALBOT, Helen M.; FARRIMOND, Paul. Bacterial populations recorded in diverse sedimentary biohopanoid distributions. **Organic Geochemistry**, v. 38, n. 8, p. 1212-1225, 2007.

TEGELAAR, E. W. et al. Possible origin of n-alkanes in high-wax crude oils. **Nature**, v. 342, n. 6249, p. 529-531, 1989.

TEN HAVEN, H. L. et al. Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 40, n. 1, p. 123-130, 1988.

THIEL, Volker et al. Biomarker studies on microbial carbonates: extractable lipids of a calcifying cyanobacterial mat (Everglades, USA). **Facies**, v. 36, n. 1, p. 163-172, 1997.

WELTE, D. H.; TISSOT, P. B. **Petroleum formation and occurrence**. Springer-verlag, 1984.

UHLEIN, Alexandre et al. Glaciação neoproterozóica sobre o cráton do São Francisco e faixas dobradas adjacentes. **Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida, Beca, São Paulo**, p. 539-553, 2004.

VOLKMAN, John K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Organic geochemistry**, v. 9, n. 2, p. 83-99, 1986.

VOLKMAN, John K.; BARRETT, Stephanie M.; DUNSTAN, Graeme A. C25 and C30 highly branched isoprenoid alkenes in laboratory cultures of two marine diatoms. **Organic Geochemistry**, v. 21, n. 3-4, p. 407-414, 1994.

WANG, T.-G.; SIMONEIT, Bernd RT. Tricyclic terpanes in Precambrian bituminous sandstone from the eastern Yanshan region, North China. **Chemical Geology**, v. 120, n. 1-2, p. 155-170, 1995.

WAPLES, Douglas Wendle.; MACHIARA T. Biomarkers for geologists-a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin, Methods in Exploration, n.9, Oklahoma, Tulsa**, 91 p. 1991.

WEBB, Jamie. Biomarker analysis of organic carbon rich carbonates and shales of the Meso-Neoproterozoic Sete Lagoas, Paracatú and Serra do Garrote Formations, São Francisco Basin, Brazil and the early Cambrian Sirius Passet Lagerstätte, Greenland. Dissertação de Mestrado.

CAPÍTULO 7

CARACTERIZAÇÃO DE COMPONENTES ÁCIDOS EM PETRÓLEOS BIODEGRADADOS: COMPARATIVO ENTRE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) E CROMATOGRAFIA EM COLUNA DE EXTRAÇÃO CONTÍNUA

Data de aceite: 01/01/2022

Georgiana Feitosa da Cruz
Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)
Macaé, Rio de Janeiro, Brasil
https://orcid.org/0000-0003-2116-2837

Lívia Carvalho Santos
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)
Vitória, Espírito Santo, Brasil
https://orcid.org/0000-0002-5400-1610

Laercio Lopes Martins
Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)
Macaé, Rio de Janeiro, Brasil
https://orcid.org/0000-0001-6216-990X

Luana Pontes Gouveia
Instituto de Química (IQ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)
Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

Alexsandro Araujo da Silva
Instituto de Química (IQ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)
Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil
https://orcid.org/0000-0003-1319-8135

RESUMO: Os ácidos naftênicos, encontrados em baixas concentrações no petróleo, são associados a problemas de corrosão na etapa de refino e podem fornecer informações de importância geoquímica, como a origem de óleos e seus níveis de biodegradação. Além disso, sua importância está associada ao fato de que uma parte das reservas de petróleo brasileiro consiste de óleo pesado (API < 20º), com alta viscosidade e elevada acidez total. A determinação da acidez de óleos normalmente é feita por meio do método ASTM D 974, que fornece informação sobre o índice de acidez total (TAN, *total acid number)*, mas não informa sobre sua composição a nível molecular, levando à necessidade de se investigar outros métodos para extração de ácidos. Neste contexto, este trabalho faz uma comparação entre dois métodos, a extração em fase sólida (SPE) e o uso de coluna de sílica quimicamente modificada com KOH (CKOH), com o intuito de comparar qual dos métodos é o mais eficiente na extração de ácidos. A partir dos resultados obtidos, observou-se que o método SPE apresentou maior rendimento no processo de extração de diferentes compostos, mas o CKOH foi o mais eficiente na extração de ácidos naftênicos que possuem maior aplicabilidade para diferenciação geoquímica de óleos e/ou são os que estão mais associados a problemas de corrosão nas refinarias de petróleo.

PALAVRAS-CHAVE: Petróleo; Biodegradação; Acidez total; Ácidos naftênicos, Extração em fase sólida.

CHARACTERIZATION OF ACID COMPONENTS IN BIODEGRADED PETROLEUM: COMPARISON BETWEEN SOLID-PHASE EXTRACTION (SPE) AND CONTINUOUS EXTRACTION COLUMN CHROMATOGRAPHY

ABSTRACT: Naphthenic acids, which are found in low concentrations in oil, are associated with corrosion problems in the refining stage and can provide important geochemical information, such as the origin of oils and their biodegradation extent. Furthermore, their importance is associated with the fact that part of the Brazilian oil reserves consists of heavy oil (API < 20º), with high viscosity and high total acidity. The determination of the acidity of oils is usually performed using the ASTM D 974 method, which provides information on the total acidity number (TAN), but does not inform about its molecular composition, leading to the need to investigate others methods for extracting acids. In this context, this work makes a comparison between two methods, the solid-phase extraction (SPE) and the use of a column of chemically modified silica with KOH (CKOH), in order to compare which of the methods is the most efficient in the extraction of acids. From the results obtained, it was observed that the SPE method presented higher yields in the extraction process of different compounds, however CKOH was the most efficient in the extraction of naphthenic acids, which have greater applicability for geochemical differentiation of oils and/or are the which are more associated with corrosion problems in oil refineries

KEYWORDS: Petroleum; Biodegradation; Total acidity; Naphthenic acids; Solid-phase extraction.

1 | INTRODUÇÃO

A degradação microbiana de petróleo bruto no reservatório tem sido associada ao aumento da fração de compostos polares no óleo, contendo nitrogênio, enxofre, oxigênio e alguns metais, como níquel e vanádio (BARTH et al., 2004; COLATI et al., 2013). Estes compostos causam problemas durante a produção, armazenamento e refino do petróleo, incluindo corrosão, formação de emulsões, envenenamento de catalisadores, dentre outros (GRUBER et al., 2012 COLATI et al., 2013).

Dentre os componentes polares do petróleo, as duas classes mais comuns que contêm oxigênio são os ácidos naftênicos e os fenóis. Os ácidos naftênicos são definido como os ácidos carboxílicos, que incluem uma ou mais estruturas de anel saturado, com cinco ou seis átomos de carbono cada (moléculas “a” na **Figura 1**). Compreendem uma mistura complexa com fórmula geral $C_nH_{2n+z}O_2$ (Z pode ser igual a zero ou até mesmo um número negativo, que especifica uma série homóloga específica), com pesos moleculares <500. O nome “naftênicos” refere-se aos primeiros ácidos carboxílicos identificados no petróleo com estruturas cíclicas, no entanto atualmente ácidos naftênicos refere-se a todos os ácidos carboxílicos encontrados no petróleo, incluindo os lineares (ácidos n-alcanóicos; estrutura “b” na **Figura 1;** CLEMENTE et al., 2003; HAO et al., 2005; GRUBER et al., 2012; COLATI et al., 2013) Há também os ácidos terpanóicos tricíclicos, hopanóicos e esteranóicos, gerados a partir da biodegradação dos terpanos tricíclicos, hopanos e

esteranos, respectivamente (SILVA, 2008; CRUZ e MARSAIOLI, 2012), exemplificados na **Figura 1.**

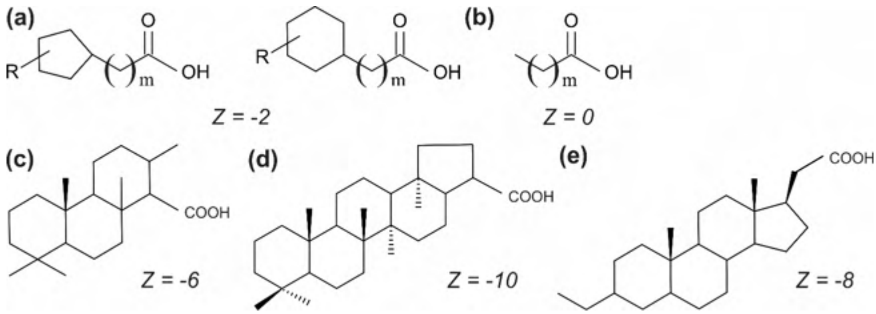


Figura 1. Exemplos de compostos ácidos presentes no petróleo (SILVA, 2008; GRUBER et al., 2012): ácidos monocíclicos com anéis de cinco e seis carbonos (a); ácidos lineares (b); alguns biomarcadores ácidos, tais como terpanóicos tricíclicos (c), hopanóicos (d) e esteranóicos (e).

Os ácidos naftênicos têm uma composição heterogênea, pois além de representarem um percentual muito pequeno nas matrizes petrolíferas, ao serem extraídos carregam outros compostos considerados impurezas e de difícil remoção, que estão intimamente relacionados à fonte geradora do petróleo. Entre essas impurezas estão os fenóis, mercaptanas e tiofenóis, que são responsáveis por algumas características do extrato ácido como, por exemplo, o odor (CLEMENTE e FEDORAK, 2005; GRUBER et al., 2012).

O estudo dos ácidos naftênicos é relevante, tanto do ponto de vista analítico como da tecnologia de refino do petróleo, pois além de apresentar concentrações baixíssimas, pertencem a uma matriz complexa de grande interesse econômico (uma parte das reservas de petróleo descobertas em território brasileiro consiste de óleo pesado de baixo grau API, alta viscosidade e elevada acidez total; JONES et al., 2001; GRUBER et al., 2012; MARTINS et al., 2018). Além disso, parâmetros moleculares que podem ser obtidos a partir desses compostos ácidos podem contribuir para ampliar o conhecimento geoquímico de petróleos biodegradados, uma vez que informações como origem, maturidade térmica e ambiente deposicional já não poderiam ser obtidas por uso dos componentes saturados devido à depleção dos hidrocarbonetos neste tipo de petróleo (HEADLEY et al., 2004; FAFET et al., 2008; RODGERS e McKENNA, 2011).

Os componentes ácidos, especialmente os de cadeia longa, são os principais constituintes dos lipídios em organismos vivos, e sua presença em amostras geológicas pode ser associada a precursores planctônicos, bactérias, fitoplânctons e outros organismos marinhos (SCHAEFFER et al., 1993). Assim, considerando o potencial largamente inexplorado de ferramentas geoquímicas baseadas nesses compostos polares, muitos grupos de pesquisa têm intensificado estudos sobre ácidos presentes em amostras de origem geológica (NASCIMENTO et al., 1999; GALIMBERTI et al., 2000; KIM et al., 2005;

VAZ, 2011; GRUBER et al., 2012; MARTINS et al., 2017b; MARTINS et al., 2021).

A presença qualitativa desses compostos no petróleo pode ser indicada pela medida padrão do índice de acidez total (do inglês TAN - Total Acid Number), que é determinado por titulação não aquosa (ASTM664-89) e fornece a acidez como a quantidade de hidróxido de potássio, em mg, necessária para neutralizar os ácidos presentes em 1 g de óleo bruto (BARTH et al., 2004). O TAN pode ser indicativo da atividade corrosiva da amostra, contudo, nada acrescenta quanto à qualidade do petróleo e à natureza dos ácidos presentes (composição molecular) (JONES et al., 2001), levando à necessidade de se investigar outros métodos para extração de ácidos.

Os grandes progressos na instrumentação analítica e o desenvolvimento de técnicas de extração mais robustas possibilitaram a detecção e identificação dos ácidos naftênicos provenientes do petróleo. Nos últimos anos, a técnica de espectrometria de massas com ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS - *Fourier transform-ion cyclotron resonance mass spectrometry)* aliada à técnica de ionização por electrospray (ESI) tem sido utilizada para a análise de ácidos naftênicos em óleo cru por infusão direta da amostra, sem necessidade de derivatização (KIM et al., 2005; SMITH et al., 2008). Apesar de esta técnica possibilitar a identificação da classe correta de compostos heteroatômicos (polares) de milhares de espécies presentes no petróleo com altíssima resolução, vale ressaltar que esta especiação de classes é realizada sem a utilização de separação cromatográfica (VAZ, 2011). Ressalta-se que a escolha da técnica depende do objetivo de cada pesquisador.

Dentro deste contexto, neste trabalho foi proposto uma comparação entre dois métodos, a extração em fase sólida (SPE) e o uso de coluna de sílica quimicamente modificada com KOH (CKOH), com o intuito de comparar qual dos métodos é o mais eficiente na extração de ácidos presentes no petróleo.

2 | METODOLOGIA

2.1 Amostras

As amostras de petróleo pesado selecionadas para o presente estudo são provenientes de três bacias sedimentares brasileiras: oito óleos da Bacia de Campos (C01, C04, C05, C07, C08, C10, C11 e C12); um óleo da Bacia do Recôncavo (R03); e um óleo da Bacia do Espírito Santo (E01), proveniente da porção onshore da bacia. A **Tabela 1** apresenta a classificação destas amostras quanto a densidade (A I), e quanto ao nível de biodegradação avaliado em trabalhos anteriores (MARTINS et al., 2017a; MARTINS et al., 2018).

Amostra	API	Classificação API[1]	Nível de biodegradação[2]
C01	16,7	Extrapesado	Moderado
C04	20,7	Pesado	Moderado
C05	19,7	Pesado	Pesado
C07	19,9	Pesado	Moderado
C08	19,2	Pesado	Severo
C10	19,3	Pesado	Severo
C11	20,3	Pesado	Moderado
C12	21,1	Pesado	Moderado
E01	14,0	Asfáltico	Mistura Leve/Severo
R03	20,9	Pesado	Severo

Tabela 1. Classificação dos óleos utilizados neste trabalho quanto o grau API e quanto o nível de biodegradação.

[1]FARAH et al., 2014; [2]MARTINS et al., 2017a; MARTINS et al., 2018.

2.2 Índice de Acidez Total (TAN)

Para determinação do número de acidez total utilizou-se o método padrão ASTM D664. Esta análise foi realizada em um equipamento de titulação potenciométrica 809 Titrando com agitador magnético 801 Stirrer, ambos da Metrohm. A determinação deste índice consistiu da titulação potenciométrica de 2 g das amostras de óleo com solução de KOH 0,1 N em isopropanol, utilizando eletrodo indicador de vidro e eletrodo de referência de calomelano, onde a quantificação foi feita pelo consumo do K H.

2.3 Separação por coluna cromatográfica de extração contínua (CKOH

A coluna utilizada na extração por CKOH foi preparada utilizando cerca de 15 g de sílica gel 60 da Merck com granulometria de 70-230 mesh, previamente ativada a 120 °C por 4h. Em seguida, preparou-se uma solução de KOH (2,0 g) em álcool isopropílico (40 mL) à temperatura de 50 °C e sob agitação constante até total dissolução do soluto. Após resfriar, a solução de KOH foi adicionada à sílica, agitada e mantida em repouso por 2 h. A solução de sílica impregnada com KOH foi transferida para a coluna cromatográfica, de modo que se formasse um recheio contínuo e uniforme. A extração foi realizada por extração contínua com éter etílico por 24 h (para extração dos compostos neutros) e posteriormente com 5% de ácido fórmico em éter etílico, também por 24 h (para extração dos compostos ácidos; **Figura 2**). Após remoção do solvente e do ácido fórmico em rotaevaporador, o extrato foi

levado ao dessecador por 24 h, e sua massa determinada.

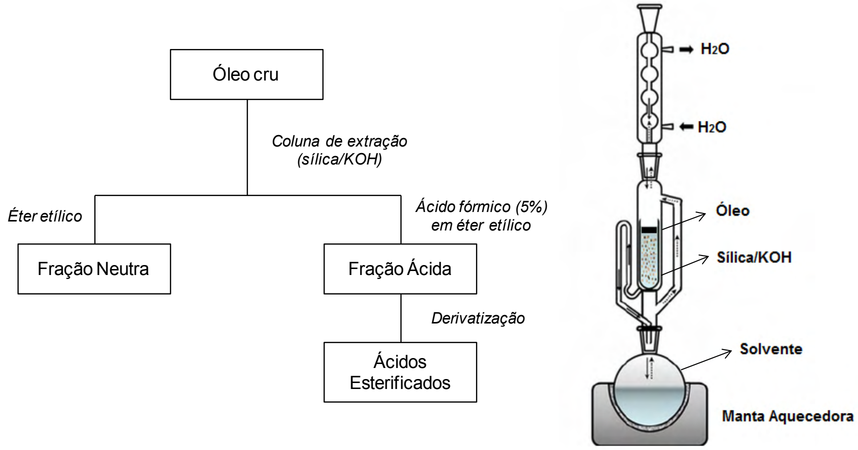


Figura 2. Representação da extração contínua das frações neutra e ácida do petróleo.

2.4 Separação cromatográfica por Extração em Fase Sólida (SPE

Para a extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid phase extraction*) foram utilizados cartuchos de fase sólida contendo Si-$(CH_2)_3$-N^+CH_3 (500 mg/6mL, DSC SAX, Supelco). Eles foram inicialmente condicionados através de eluição com 5 mL de hexano. Com o auxílio do mesmo solvente, transferiram-se as amostras para as colunas SPE. A fração neutra foi eluída com 4 mL de hexano e com 4 mL de diclorometano, sendo que posteriormente o cartucho foi seco com fluxo de gás N_2. A fração ácida foi eluída com 6 mL de éter dietílico acidificado com 2% (v/v) de ácido fórmico. Todo o processo de extração foi realizado sob vácuo, com vazão controlada em sistema manifold, de modo que o tempo de eluição fosse eficiente para o processo de extração e separação das classes apolares (neutra) e polares (ácida; **Figura 3**). Após remoção do solvente e do ácido fórmico em rotaevaporador, o extrato foi levado ao dessecador por 24 h, e sua massa determinada.

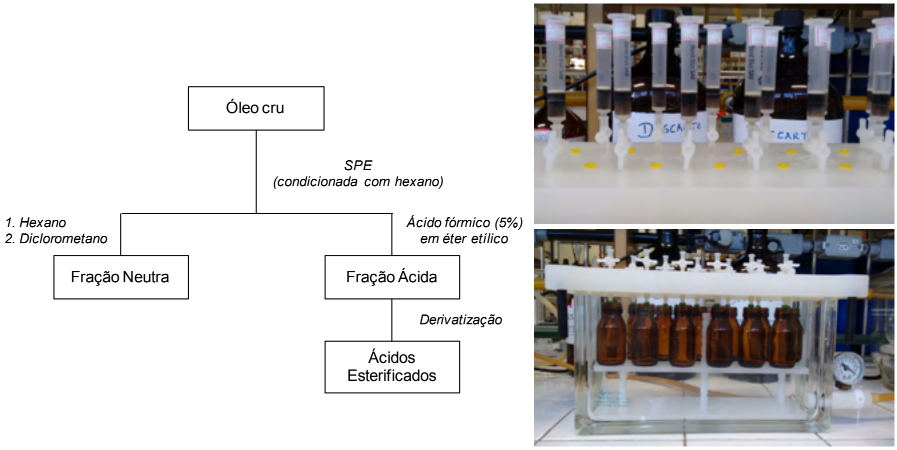


Figura 3. Representação da extração por *SPE* das frações neutra e ácida do petróleo.

2.5 Derivatização e análise por CGAR/EM

Para a análise por cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas (CGAR/EM), as frações ácidas obtidas por CKOH e SPE foram primeiramente derivatizadas a ésteres metílicos (**Figuras 2 e 3**) utilizando diazometano como agente derivatizante. Após evaporação do solvente, utilizou-se diclorometano (2 mL) na redissolução das frações ácidas esterificadas para posterior an lise por CG/EM.

As análises foram realizadas utilizando um CGAR (456-GC, Bruker Daltonics Inc) acoplado a um espectrômetro de massas TQ-EM (Scion MS-TQ, Bruker Daltonics Inc.) em modo de varredura de corrente total de íons (TICC) e, posteriormente, a obtenção de cromatogramas específicos através da extração de íons (EIC), com a programação de temperatura (para análise de parafinas e componentes ácidos) de 80 °C (2 min) a 270 °C à 40 °C min-1 e de 270 °C a 300 °C à 10 °C min-1, com isoterma de 25 min. A injeção foi realizada a 280 °C em modo *splitless*, e a separação cromatográfica em coluna capilar BR5-MS (Bruker Daltonics, Inc), de dimensões 30,0 m x 0,25 mm x 0,25 µm, com linha de transferência (EM) a 250 °C.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os óleos avaliados neste trabalho são considerados pesados a asfáltico, apresentando API variando de 14,0 a 21,1 (FARAH et al., 2014). Martins et al. (2017a) e Martins *et al.* (2018) ao investigarem a qualidade destes óleos, classificaram-os com nível de biodegradação elevados, coerente com o grau API, sendo as amostras C01, C04, C07, C11 e C12 classificados com nível de biodegradação moderado (PM 3, na escala de Peters e Moldowan), as amostras C05, C08 e C10 com nível de biodegradação pesado (PM 4-5), a amostra R03 com nível severo (PM 6-10), e por fim, a amostra E01 como mistura de óleos,

sendo um deles severamente biodegradado (**Tabela 1**).

A **Tabela 2** apresenta as quantidades iniciais de óleo bruto e a quantidade de ácidos obtidos após a extração utilizando as metodologias de separação em cartuchos de extração por fase sólida (SPE) e separação em coluna cromatográfica de extração contínua (CKOH).

Amostra	m (g) de óleo (SPE)	m (g) de ácidos (SPE)	Razão $m_{ácidos_SPE}/m_{óleo}$	m (g) de óleo (CKOH)	m (g) de ácidos (CKOH)	Razão $m_{ácidos_CKOH}/m_{óleo}$
C01	0,1190	0,0080	0,067	1,0650	0,0723	0,0679
C04	0,1021	0,0149	0,146	1,1000	0,0648	0,0589
C05	0,1011	0,0139	0,137	1,2000	0,0592	0,0493
C07	0,1002	0,0138	0,138	1,1000	0,0551	0,0501
C08	0,1031	0,0113	0,110	1,1000	0,0570	0,0518
C10	0,1070	0,0148	0,138	1,0570	0,0860	0,0814
C11	0,1020	0,0004	0,004	1,1200	0,0575	0,0513
C12	0,1180	0,0158	0,134	1,0730	0,0719	0,0670
E01	0,1150	0,0058	0,050	1,1640	0,0990	0,0850
R03	0,1030	0,0063	0,061	1,0480	0,0677	0,0646

Tabela 2. Massas de óleo pesadas para extração e obtenção de ácidos por SPE e CKOH.

Além do API, o TAN é um parâmetro rotineiramente avaliado pela indústria de óleo e gás. Apesar de diversos tipos de compostos oxigenados serem encontrados no petróleo, os mais importantes são os que conferem a acidez. Por isso, em vez da determinação do teor de oxigênio no petróleo, faz-se essa determinação da acidez total (FARAH et al., 2014). Em geral considera-se petróleos ácidos, com alto potencial de corrosão, aqueles com TAN maior que 0,5 mg de KOH/g de óleo (SLAVCHEVA et al., 1999; TERRA et al., 2014; DIAS et al., 2014). A **Figura 4** apresenta a classificação das amostras de óleo avaliadas no presente estudo de acordo com o TAN, onde se pode observar que todas as amostras foram consideradas de elevada acidez (MARTINS et al., 2018). VAZ et al. (2013) já haviam observado esse comportamento para óleos de bacias brasileiras, nos quais dos 27 óleos analisados em seu trabalho, apenas oito tiveram o TAN menor que 0,5 mg de KOH/g de óleo.

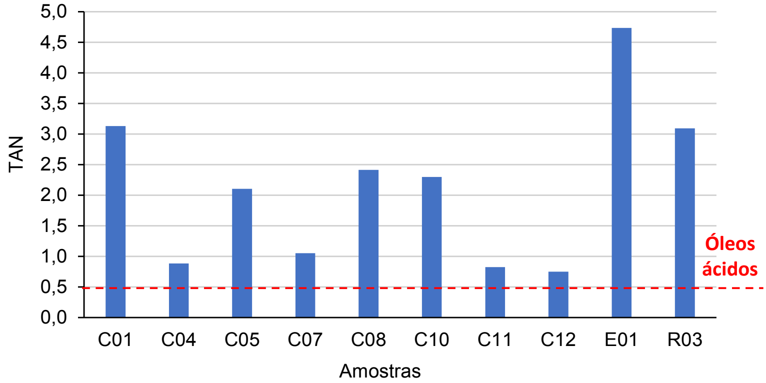


Figura 4. Gráfico de barras dos valores do TAN das amostras utilizadas no presente trabalho. Note que todos os óleos são considerados de elevada acidez (acima de 0,5 mg de KOH/g de óleo).

O perfil cromatográfico da varredura de corrente total de íons (TIC, *Total ion current*) de um óleo constitui sua impressão digital, sendo uma das primeiras indicações da biodegradação do óleo (uma vez que os compostos lineares são os mais abundantes em óleos não biodegradados e os primeiros a serem consumidos pelo ataque bacteriano; CRUZ e MARSAIOLI, 2012).

A análise de varredura TIC por CGAR-EM das amostras de petróleo selecionadas forneceu cromatogramas de íons totais com perfis característicos de óleos: i) moderadamente biodegradados (para os óleos C04 e C07), apresentando número de carbonos variando de C_{13} a C_{35} (**Figura 5**), onde se observa a distribuição de vários picos intensos atribuídos à serie homóloga de hidrocarbonetos lineares, com diminuição relativa dos hidrocarbonetos mais pesados (>C25) e, ii) biodegradados severamente (para os óleos C05 e C08), devido à diminuição da concentração dos hidrocarbonetos entre C_{13} e C_{35} (**Figura 5**), com queda significativa da concentração dos hidrocarbonetos mais pesados (>C20). No óleo C08, observa-se um significativo aumento da concentração dos terpanos tricíclicos e pentacíclicos (**Figura 6**) na região entre 15 a 50 minutos devido à diminuição da concentração dos hidrocarbonetos lineares, quando comparados aos óleos (C04 e C07).

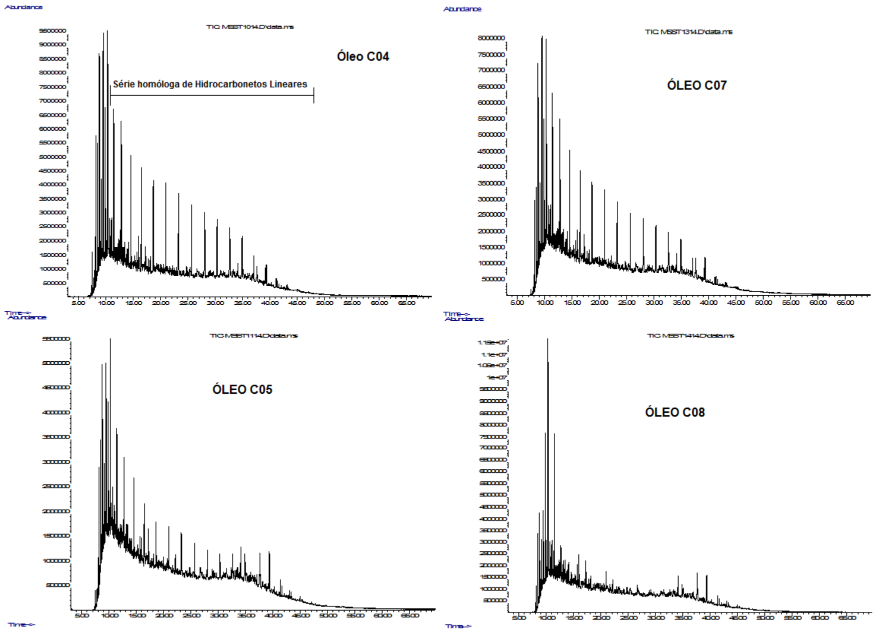


Figura 5. Perfil cromatográfico de varredura de corrente total de íons das amostras de óleo C04, C05 C07 e C08, obtidos por CGAR-EM.

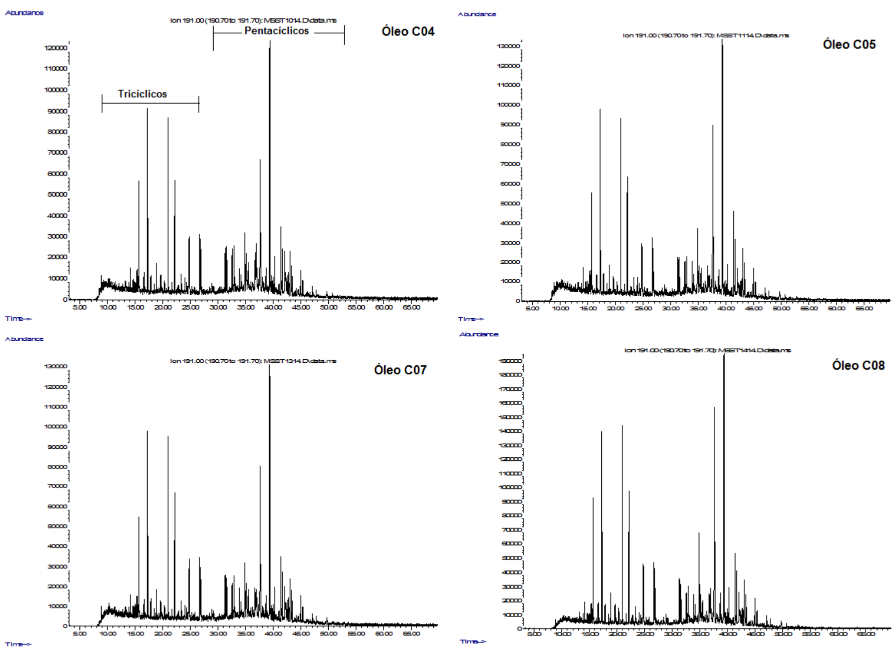


Figura 6. Cromatograma de íons reconstruídos em *m/z* 191 da fração F1 das amostras de óleo C04, C05, C07 e C08 obtidos por CGAR-EM.

Os maiores níveis de biodegradação para as amostras C05 e C08 são consistentes com os valores das razões Pr/*n*-C17 e Ft/*n*-C18 desses óleos (SANTOS et al., 2018).

Os ácidos extraídos das amostras C04, C05, C07 e C08 foram analisados em infravermelho antes e após serem transformados em seus respectivos ésteres metílicos. Foi possível observar a vibração de deformação axial da carbonila em 1711 cm^{-1} para os ácidos e 1740 cm^{-1} para os ésteres derivados de ácidos. Verificou-se também a ausência da deformação axial da ligação O-H entre 3300-2500 cm^{-1}, relativo ao grupo hidroxila presente na estrutura do ácido.

Os componentes ácidos presentes nas amostras, após processo de esterificação foram analisados como ésteres metílicos por CGAR-EM, utilizando a técnica de varredura de corrente total de íons. Em seguida procedeu-se à reconstrução de cromatograma de íons extraídos através do íon-fragmento com relação m/z 74, proveniente do rearranjo de McLafferty (**Figura 7**) nos ésteres de ácidos graxos.

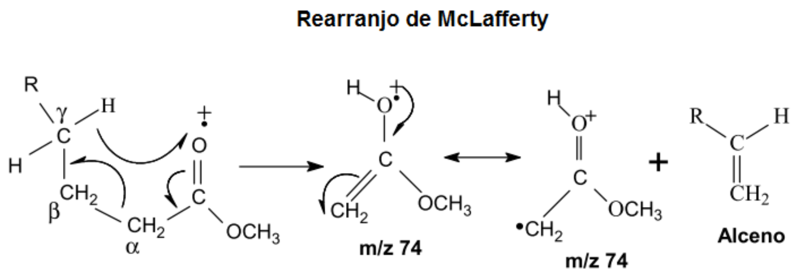


Figura 7. Rearranjo de McLafferty mostrando a formação do íon-fragmento com relação *m/z* 74 para os ésteres lineares.

Na análise da fração ácida de cada óleo obtida através da extração por SPE, detectou-se apenas a presença dos ácidos hexadecanóico (C_{16}) e octadecanóico (C_{18}) nas respectivas frações ácidas esterificadas (**Figura 8**), apresentando maior concentração no óleo C08.

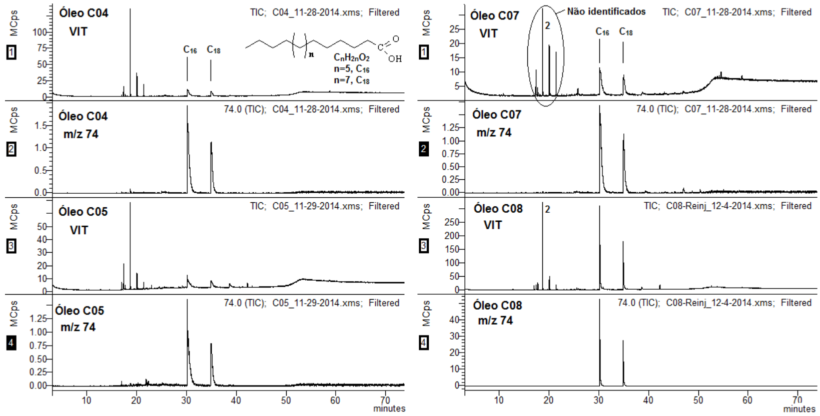


Figura 8. Perfil cromatográfico de varredura de corrente total de íons e íon extraído em m/z 74 obtid da análise por CGAR-EM para fração ácida esterificada (obtida por SPE) dos óleos C04, C05, C07 e C08.

Sugere-se que estes ácidos carboxílicos de cadeia C_{16} (hexadecanóico) e C_{18} (octadecanóico), também conhecidos como palmítico e esteárico, respectivamente, sejam provenientes das bactérias que atuam na formação do petróleo, uma vez que os mesmos são predominantes nas demais amostras com diferentes níveis de biodegradação. De acordo com Breger (1960), esses ácidos n-alcanóicos são os mais abundantes em amostras de óleos e sedimentos, sendo indicativos de atividade microbiana recente, como por exemplo, algum tipo de contaminação por microrganismos devido ao mal armazenamento das amostras em laboratório (BREGER, 1960). Por outro lado, Volkman (2006) atribui a presença de ácidos com número par de carbonos de C_6 a C_{26} em sedimentos recentes como sendo provenientes de bactérias, microalgas, plantas superiores e fauna marinha, podendo ser, portanto, utilizados para diferenciar essas amostras quanto à origem desses componentes.

O óleo C08 foi o que apresentou maior concentração desses ácidos n-alcanóicos, indicando maior biodegradação consistente com os dados apresentados na fração neutra, bem como com o baixo conteúdo de n-alcanos observado (**Figura 5**) e com os maiores valores das razões Pr/n-C17 e Fi/n-C18 obtidos (SANTOS et al., 2018). De acordo com a literatura, amostras de origem marinha apresentam predominância dos ácidos de baixa massa molecular C_{16} e C_{18} (JAFFÉ e GALLARDO, 1993). Isso corrobora com a classificaçã de paleoambiente deposicional sugerido para o óleo C08 (SANTOS et al., 2018).

Vale ressaltar que estes ácidos podem apresentar um perfil de distribuição e abundância diferentes em óleos de mesma origem, devido a possível incorporação da matéria orgânica imatura nos óleos e fracionamento durante a migração (RODRIGUES et al., 2000), o que pode influenciar a avaliação do nível de biodegradação dessas amostras.

Outros componentes ácidos, como os derivados de ácidos cicloexanóicos (mono

e dissubstituídos), os ácidos lineares ramificados e os derivados ácidos terpanóicos (tricíclicos e pentacíclicos) também foram investigados, porém não foram detectados em nenhuma das frações ácidas extraídas por SPE, motivo pelo qual resolveu-se utilizar a metodologia de fracionamento por CKOH.

Na análise da fração ácida de cada óleo obtida por meio da extração CKOH, também se detectou a presença majoritária dos ácidos hexadecanóico (C_{16}) e octadecanóico (C_{18}) nas respectivas frações ácidas esterificadas (**Figura 9**), novamente com maior concentração no óleo C08 (como obtido na extração por SPE). Entretanto, pela análise cromatográfica foi possível identificar a série homóloga de ácidos lineares e ramificados, o que não havia sido observado por SPE.

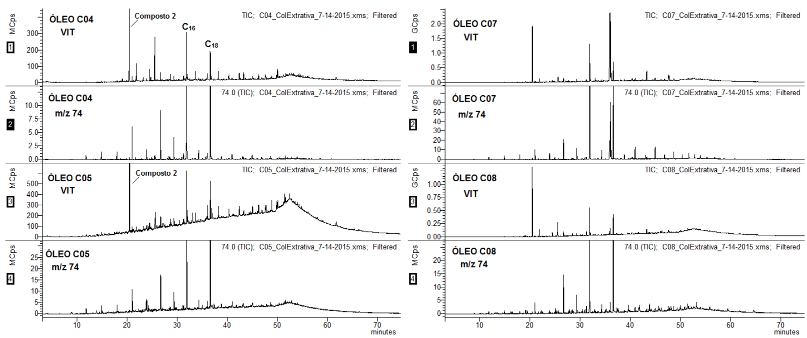


Figura 9. Perfil cromatográfico de varredura de corrente de íons totais e íon extraído e *m/z* 74 obtido da análise por CGAR-EM da fração ácida esterificada (obtida por CKOH) dos óleos C04, C05, C07 e C08.

Ambas as técnicas de extração apresentaram a presença de quatro compostos ainda não identificados (**Figura 8**). Pela análise de seus respectivos espectros de massas na biblioteca NIST, sugere-se que sejam compostos derivados de alquil-benzenos.

Outro detalhe importante observado na avaliação dos componentes presentes na fração ácida obtida por CKOH é a presença de hidrocarbonetos lineares que não foram eluídos completamente durante a primeira etapa do fracionamento da amostra, apresentando-se como interferentes no processo de avaliação dos componentes ácidos. Isto pode ter influenciado o rendimento de extração pela técnica CKOH, visto que pelo método SPE obteve-se maior recuperação de compostos, com rendimento variando de 11 a 14%, enquanto pelo método CKOH houve menor recuperação, com rendimento variando de 2 a 4%.

O método SPE, apesar de ter apresentado maior rendimento na extração, foi mais eficiente no processo de remoção total de hidrocarbonetos lineares e na adsorção e separação de alquilfenóis e ácidos graxos lineares C_{16} e C_{18}. Já o método CKOH, mesmo com menor rendimento, foi mais eficiente na extração de ácidos lineares, ramificados e

cíclicos, que apresentam maior significância geoquímica e são os principais causadores de corrosão naftênica.

4 | CONCLUSÕES

O estudo da fração ácida revelou a presença de série homóloga de ácidos lineares, com predominância dos ácidos hexadecanóico (C_{16}) e octadecanóico (C_{18}), somente nas quatro amostras analisadas que foram extraídas por CKOH, além da presença de ácidos lineares ramificados em baixas concentrações. Além disso, se encontram presentes nestas frações outros componentes ainda não identificados, mas que devido a estudos preliminares e de comparação espectral, mostram ser estruturas cíclicas aromáticas e não aromáticas, podendo serem componentes ácidos ou neutros. Por outro lado, tais compostos não foram preliminarmente detectados nas frações ácidas provenientes da extração por SPE, o que mostra baixa capacidade de adsorção dos componentes ácidos graxos lineares, bem como os demais que se mostraram presentes nas frações obtidas por CKOH.

Sendo assim, a partir dos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se que o processo de extração de componentes ácidos lineares, ramificados e cíclicos teve melhor eficiência utilizando a técnica de extração por CKOH, enquanto que a técnica de utilização de SPE com fase estacionária de amino quaternário suportado sobre sílica, só foi eficient no processo de remoção total dos hidrocarbonetos lineares presentes nos óleos e na adsorção e separação de alquil-fenóis e ácidos graxos lineares C_{16} e C_{18}, onde nestes, muito provavelmente devido a sua alta concentração nas amostras.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Professor Carlos Alberto da Silva Riehl do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro pela disposição do equipamento para determinação do TAN e pela supervisão durante a realização das análises. Os autores agradecem, ainda, à CAPES, ao PRH-ANP e à FAPERJ (Processos Nº E-26/210.760/2019 e E-26/210.163/2021), pelos auxílios concedidos ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Reservatório e de Exploração (PPGERE).

REFERÊNCIAS

BARTH, T., HØILAND, S., FOTLAND, P., ASKVIK, K.M., PEDERSEN, B.S., BORGUND, A.E., 2004. **Acidic compounds in biodegraded petroleum.** Organic Geochemistry, v. 35, p. 1513–1525.

BREGER, I.A., 1960. **Diagenesis of metabolites and a discussion of the origin of petroleum hydrocarbons.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 19, p. 297–308.

CLEMENTE, J.S., FEDORAK, P.M., 2005. **A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids.** Chemosphere, v. 60, p. 585–600.

CLEMENTE, J.S., PRASAD, N.G., MACKINNON, M.D., FEDORAK, P.M., 2003. **A statistical comparison of naphthenic acids characterized by gas chromatography–mass spectrometry.** Chemosphere, v. 50, p. 1265–1274.

COLATI, K.A.P., DALMASCHIO, G.P., CASTRO, E.V.R.DE, GOMES, A.O., VAZ, B.G., ROMÃO, W., 2013. **Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in Brazilian crude oil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS).** Fuel, v. 108, p. 647–655.

CRUZ, G.F., MARSAIOLI, A.J., 2012. **Processos naturais de biodegradação do petróleo em reservatórios.** Química Nova, v. 35, p. 1628–1634.

DIAS, H.P., PEREIRA, T.M.C., VANINI, G., DIXINI, P.V., CELANTE, V.G., CASTRO, E.V.R., VAZ, B.G., FLEMING, F.P., GOMES, A.O., AQUIJE, G.M.F.V., ROMÃO, W., 2014. **Monitoring the degradation and the corrosion of naphthenic acids by electrospray ionization Fourier transform íon cyclotron resonance mass spectrometry and atomic force microscopy.** Fuel, v. 126, p. 85-95.

FAFET, A., KERGALL, F., DA SILVA, M., BEHAR, F., 2008. **Characterization of acidic compounds in biodegraded oils.** Organic Geochemistry, v. 39, p. 1235-1242.

FARAH, M.A., 2014. **O Petróleo.** BRASIL, N.I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M., eds., 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, cap. 2.

GALIMBERTI, R., GHISELLI, C., CHIARAMONTE, M.A., 2000. **Acidic polar compounds in petroleum: a new analytical methodology and applications as molecular migration indices.** Organic Geochemistry, v. 31, p. 1375–1386.

GRUBER, L.D.A., DAMASCENO, F.C., CARAMÃO, E.B., JACQUES, R.A., GELLER, A.M., CAMPOS, M.C.V.DE., 2012. **Ácidos naftênicos no petróleo.** Química Nova, v. 35, p. 1423–1433.

HAO, C., HEADLEY, J.V., PERU, K.M., FRANK, R., YANG, P., SOLOMON, K.R., 2005. **Characterization and pattern recognition of oil–sand naphthenic acids using comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometr .** Journal of Chromatography A, Mass Spectrometry: Innovation and Application. Part IV. v. 1067, p. 277–284.

HEADLEY, J.V, McARTIN, D.W., **2004. A Review of the Occurrence and Fate of Naphthenic Acids in Aquatic Environments, Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 39, 1989-2010.

JAFFÉ, R., GALLARDO, M.T., 1993. **Application of carboxylic acid biomarkers as indicators of biodegradation and migration of crude oils from the Maracaibo Basin, Western Venezuela.** Organic Geochemistry, v. 20, p. 973–984.

JONES, D.M., WATSON, J.S., MEREDITH, W., CHEN, M., BENNETT, B., 2001. **Determination of naphthenic acids in crude oils using nonaqueous ion exchange solid-phase.** Analytical Chemistry, v. 73, p. 703–707.

KIM, S., STANFORD, L.A., RODGERS, R.P., MARSHALL, A.G., WALTERS, C.C., QIAN, K., WENGER, L.M., MANKIEWICZ, P., 2005. **Microbial alteration of the acidic and neutral polar NSO compounds revealed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry.** Organic Geochemistry, v. 36, p. 1117–1134.

MARTINS, L.L., ANGOLINI, C.F.F., CRUZ, G.F.DA, MARSAIOLI, A.J., 2017b. **Characterization of Acidic Compounds in Brazilian Tar Sand Bitumens by LTQ Orbitrap XL: Assessing Biodegradation Using Petroleomics.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 28, p. 848-857.

MARTINS, L.L., PUDENZI, M.A., DA CRUZ, G.F., NASCIMENTO, H.D.L., EBERLIN, M.N., 2017a. **Assessing biodegradation of Brazilian crude oils via characteristic profiles of O1 and O2 compound classes: petroleomics by negative-ion mode electrospray ionization Fourier Transform ion cyclotron resonance mass spectrometry.** Energy & Fuels, v. 31, p. 6649-6657.

MARTINS L.L., SILVA, P.F., DA CRUZ, G.F., PUDENZI, M.A., EBERLIN, M.N., RIEHL, C.A., SOUZA, D., 2018. **Estudo da Acidez Naftênica e Potencial Corrosivo de Petróleos Brasileiros por ESI(-) FT-ICR MS.** Revista Virtual de Química, v. 10, p. 625-640.

MARTINS, L.L., SCHULZ, H.-M., NOAH, M., POETZ, S., SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P., DA CRUZ, G.F., 2021. **New paleoenvironmental proxies for the Irati black shales (Paraná Basin, Brazil) based on acidic NSO compounds revealed by ultra-high resolution mass spectrometry.** Organic Geochemistry, v. 151, 104152.

NASCIMENTO, L.R., REBOUÇAS, L.M.C., KOIKE, L., REIS, F.DE A.M., SOLDAN, A.L., CERQUEIRA, J.R., MARSAIOLI, A.J., 1999. A**cidic biomarkers from Albacora oils, Campos Basin, Brazil.** Organic Geochemistry, v. 30, p. 1175–1191.

RODGERS, R.P., MCKENNA, A.M., 2011. **Petroleum analysis.** Analytical Chemistry, v. 83, p. 4665-4687.

RODRIGUES, D.C., KOIKE, L., REIS, F.D.A.M., ALVES, H.P., CHANG, H.K., TRINDADE, L.A.; MARSAIOLI, A.J., 2000. **Carboxylic acids of marine evaporitic oils from Sergipe-Alagoas Basin, Brazil.** Organic Geochemistry, v. 31, p. 1209–1222.

SANTOS, L.C., CRUZ, G.F., ÁVILA, B.M.F., PEREIRA, V.B., AZEVEDO, D.A., 2018. **Exploratory Analysis of Campos Basin Crude Oils via Geochemical Parameters by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography/Time-of-Flight Mass Spectrometry.** Energy&Fuels 32, 10321-10332.

SCHAEFFER, P., FACHE-DANY, F., TRENDEL, J.M.; ALBRECHT, P., 1993. **Polar constituents of organic matter rich marls from evaporitic series of the Mulhouse basin.** Organic Geochemistry, v. 20, p. 1227–1236.

SILVA, A.A.DA., 2008. **Estudos Geoquímicos com Evidências Paleoambientais, Maturação e Biodegradação dos Óleos de Diferentes Origens da Bacia Potiguar, Brasil. Síntese de Biomarcadores de Esteróis.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas.

SLAVCHEVA, E., SHONE, B., TURNBULL, A., 1999. **Review of naphthenic acid corrosion in oil refinin .** British Corrosion Journal, v. 34, p. 125–131.

SMITH, D.F., SCHAUB, T.M., KIM, S., RODGERS, R.P., RAHIMI, P., TECLEMARIAM, A., MARSHALL, A.G., 2008. **Characterization of Acidic Species in Athabasca Bitumen and Bitumen Heavy Vacuum Gas Oil by Negative-Ion ESI FT-ICR MS with and without Acid-Ion Exchange Resin Prefractionation.** Energy&Fuels, v. 22, p. 2372-2378.

TERRA, L.A., FILGUEIRAS, P.R., TOSE, L.V., ROMÃO, W., DE SOUZA, D.D., DE CASTRO, E.V.R., DE OLIVEIRA, M.S.L., DIAS, J.C.M., POPPI, R.J., 2014. **Petroleomics by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry coupled to partial least squares with variable selection methods: prediction of the total acid number of crude oils.** Analyst, v. 139, p. 4908-4916.

VAZ, B.G., SILVA, R.C., KLITZKE, C.F., SIMAS, R.C., NASCIMENTO, H.D.L., PEREIRA, R.C.L., GARCIA, D.F., EBERLIN, M.N., AZEVEDO, D.A., 2013. **Assesing biodegradation in the Llanos Orientalos crude oils by electrospray ionization ultrahight resolution and accuracy Fourier transform mass spectrometry and chemometric analysis.** Energy & Fuels, v. 27, p. 1277-1284.

VAZ, B. G., 2011. **Petroleômica por FT-ICR MS: desvendando a composição de polares do petróleo e derivados.** Campinas: Biblioteca Digital da Unicamp.

VOLKMAN, J.K., 2006. **Lipid Markers for Marine Organic Matter.** The Handbook of Environmental Chemistry, v. 2, Part N, p. 27–70.

CAPÍTULO 8

COMPOSTOS POLARES EM PETRÓLEO APLICADOS A PROCESSOS GEOCROMATOGRÁFICOS

Data de aceite: 01/01/2022

Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química
Campinas – SP.
ORCID: 0000-0002-6418-3614
http://lattes.cnpq.br/0341581362000203

Christian Rocque Souto Maior
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química
Campinas – SP
http://lattes.cnpq.br/1405666748293593

Sidney Gonçalo de Lima
Universidade Federal do Piauí – UFPI, Departamento de Química
Teresina – PI
http://lattes.cnpq.br/1655930426274093

Gustavo Rodrigues de Sousa Júnior
Universidade Federal do Piauí – UFPI, Departamento de Química
Teresina – PI
http://lattes.cnpq.br/7676488032110533

RESUMO: A migração secundária é um fenômeno que têm grande impacto na distribuição da matéria orgânica ao longo das rochas sedimentares e pode auxiliar em descobertas de novos reservatórios de petróleo. Compostos polares têm sido alvos de estudo, pois têm maior sorção nas rochas sedimentares. Dependendo do leito sedimentar onde o óleo migra diferentes classes de compostos polares podem ser usados para a avaliação e comparação dos fracionamentos ocorridos. Até compostos pertencentes a uma mesma família podem ter interações distintas em função de pequenas mudanças estruturais como a diastereoisomeria ou o posicionamento de grupos alquila, causando maior bloqueio estéreo em determinada parte da molécula. Por estes motivos, carbazóis e ácidos carboxílicos grandes são propensos a sofrer fracionamento pela geocromatografia devido a sua alta polaridade e por serem pouco solúveis em água. Neste trabalho são abordados apenas carbazóis, seus respectivos benzocarbazóis, ácidos hopânicos e esterânicos como geotraçadores e indicadores de migração secundária ou de contaminação.
PALAVRAS - CHAVE: Migração secundária, modelagem 3D de bacias sedimentares, geocromatografia, SMFI.

GEOCHROMATOGRAPHIC APPLICATIONS OF PETROLEUM POLAR COMPOUNDS

ABSTRACT: Secondary migration is a phenomenon that has a major impact on the distribution of organic matter along sedimentary rocks and can assist in the discovery of new oil reservoirs. Polar compounds have been targets of study, as they have higher sorption in sedimentary rocks. Depending on the sedimentary bed where the oil migrates, different classes of polar compounds can be used to evaluate and compare the fractionations that occur. Even compounds belonging to the same family can have distinct interactions due to small structural changes such as diastereoisomerism or alkyl group position, causing a higher stereo hindrance

in a specific part of the molecule. For these reasons, carbazoles and large carboxylic acids are prone to fractionation by geochromatography due to their high polarity and low water solubility. In this work, we show the use of carbazoles, their respective benzocarbazoles, and acids containing sterane or hopane scaffolds as geotracers and indicators of secondary migration our contamination.

KEYWORDS: Secondary Migration, sedimentary basins 3D modeling, geochromatography, SMFI.

1 | INTRODUÇÃO

A distância percorrida, direção, e velocidade da migração secundária do óleo gerado são parâmetros importantes que permitiriam uma modelagem tridimensional mais eficient da bacia, contribuindo com ferramentas preditivas mais eficientes para a caracterização do período de geração, migração e acúmulo do petróleo. Entre outros resultados de interesse, estes modelos mais robustos permitem um melhor prognóstico sobre a distribuição, a quantidade remanescente e a qualidade do petróleo nos reservatórios (PETERS & FOWLER, 2002).

Neste aspecto, os compostos mais polares existentes no petróleo têm uma importância destacada. Substâncias contendo átomos de nitrogênio, enxofre, ou oxigênio sofrem forte adsorção em minerais, ou partição significativa em interfaces água/óleo (ZHANG *et al.*, 2013). A determinação da presença e da proporção de cada um destes compostos orgânicos fornece dicas valiosas a respeito dos equilíbrios estabelecidos nestas duas fronteiras. Com respeito a inferência da distância percorrida pelo óleo durante a migração secundária, duas classes de compostos atraem a atenção: os carbazóis (e eventualmente benzocarbazóis e dibenzotiofenos) e ácidos carboxílicos de alta massa molecular (principalmente ácidos esterânicos e hopânicos) (NI *et al.*, 2021 & ZHANG *et al.*, 2013). Carbazóis, benzocarbazóis, dibenzotiofenos e ácidos carboxílicos de alta massa molecular como os ácidos esterânicos (**1** na Figura 1 quando R=$\sim(CH_2)_nCO_2H$ e X=H) e hopânicos (**2** quando X=$\sim(CH_2)_nCO_2H$) não possuem solubilidade apreciável em meio aquoso, ao contrário dos de baixa massa molecular e fenóis, e, portanto, são menos susceptíveis a lixiviação e a efeitos oriundos da saturação da fase aquosa. Desta forma, possíveis variações na razão entre estes biomarcadores geológicos seriam causadas majoritariamente pelo fracionamento durante a migração secundária em função da adsorção diferenciada entre os diferentes compostos polares e o leito onde se processou a eluição. Dimetil- e trimetilcarbazóis (**3**, D/TMC na Figura 1) e benzocarbazóis (**4** e **5**) têm como principal ponto de interação com o sedimento clástico ligações hidrogênio do N-H com os resíduos aluminato e silicato dos minerais. Quanto maior for o bloqueio estéreo a esta ligação N-H, menos retido este carbazol será (maior velocidade de migração). Este fenômeno é retratado na literatura como “proteção”, onde os termos carbazóis “protegidos”, “semiprotegidos” e “desprotegidos” se aplicam, respectivamente, ao heterociclo carregando

duas metilas nas posições 1 e 8, ou ao carbazol contendo o grupo metila apenas na posição 1; ou ainda quando heterociclo não contém metilas nas posições 1 ou 8 (Figura 1). Tal fato implica em um aumento na velocidade de migração secundária dos D/TMC (di-/trimetilcarbazol) no sentido m,n,o-D/TMC < 1,n,o-D/TMC <1,8,o-D/TMC, onde m, n, e o podem ser quaisquer posições entre 2 e 7.

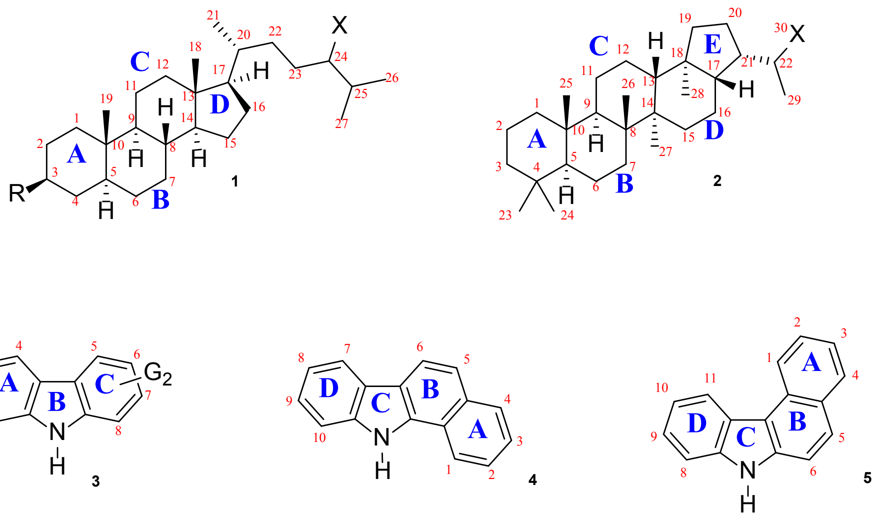


Figura 1. Estruturas genéricas de esteranos (**1**), hopanos (**2**), carbazóis (**3**) e benzocarbazóis (**4** e **5**), com suas respectivas numerações dos átomos de carbono e especificação dos anéis. O colestano (**1**, quando R=X=H), o ergostano (**1**, quando R=H e X=CH_3), e o sitosterano (**1**, quando R=H e X=CH_2CH_3) são exemplos típicos de esteranos encontrados como fosseis moleculares. O hopano (**2**, quando X=CH_3) pode apresentar homólogos superiores derivados do bacteriopanotetrol (**2**, quando X=$CH_2CH_2CHOHCHOHCHOHCH_2OH$) com X variando de 2 a 6 átomos de carbono, ou seja, de ~CH_2CH_3 até ~ $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$. Carbazóis (**3**) polialquilados são indicativos de ambientes deposicionais marinhos e podem ser classificados em "protegidos" (quando $_1$=G_2=CH_3 e estão nas posições 1 e 8), "semiprotegidos" (quando G_1=G_2=CH_3 e apenas uma das metilas se encontra na posição 1), e "desprotegidos" (quando G_1=G_2=CH_3 e nenhuma das metilas se encontram na posição 1 ou 8). O 11*H*-benzo[a]carbazol (**4**) e o 11*H*-benzo[c]carbazol (**5**) são frequentemente descritos de forma simplificada como [a] e [c], respectivamente

Ácidos carboxílicos esterânicos e hopânicos além de possuírem baixa solubilidade em água como os D/TMC têm como característica velocidades de migração secundária diferenciadas entre os seus isômeros, o que pode ser usado como referência interna para a determinação do local onde ocorreu a biodegradação. Ácidos carboxílicos no petróleo podem ter três origens possíveis: (i) oriundos da matéria orgânica depositada originalmente na rocha geradora, (ii) compostos recém-formados na diagênese da matéria orgânica, ou ainda (iii) compostos produzidos por microrganismos no reservatório (NI *et al.*, 2021).

No caso dos ácidos carboxílicos esterânicos ou hopânicos, sob este aspecto, seria possível identificar se a biodegradação ocorreu no reservatório, ou durante a diagênese da matéria orgânica, ou ainda por contaminação durante a migração secundária pela comparação

entre as razões de cada um dos isômeros presentes nas amostras. A biodegradação no reservatório deveria fornecer uma razão idêntica entre os isômeros quando comparados os 3-alquilesteranos (Figura 1, quando R=~$(CH_2)_nCH_3$ e X=H) e os 3-carboxialquilesteranos (Figura 1, quando R=~$(CH_2)_nCO_2H$ e X=H). Qualquer razão diferente desta seria um indício de contaminação durante a migração secundária, ou de formação durante a diagênese da matéria orgânica depositada inicialmente.

O índice de fracionamento durante migração secundária (do inglês SMFI, ZHANG *et al.*, 2013) permite estimar as velocidades relativas durante a migração secundária de forma acurada considerando-se três parâmetros geoquímicos distintos: a_1, a_2, e a_3, Figura 2). O parâmetro a_1 reflete os processos geoquímicos de geração e fracionamento do analito na migração primária (ou mesmo secundária ao se referir a um ponto anterior ao de referência). Esta constante tem dimensão de concentração e pode ser removida da equação quando se compara a razão entre dois pontos distintos na mesma rota de migração secundária. O parâmetro a_2 está relacionado com a variação da concentração inicial em função do estresse térmico (fator de escalonamento). Valores menores que zero têm aumento da concentração com o aumento da maturação. E finalmente o parâmetro a_3 descreve a taxa de adsorção do analito e, portanto, relaciona-se com a sua velocidade de migração (fator de retardamento). Quanto menor for o seu valor absoluto (maior módulo) maior será a sua retenção.

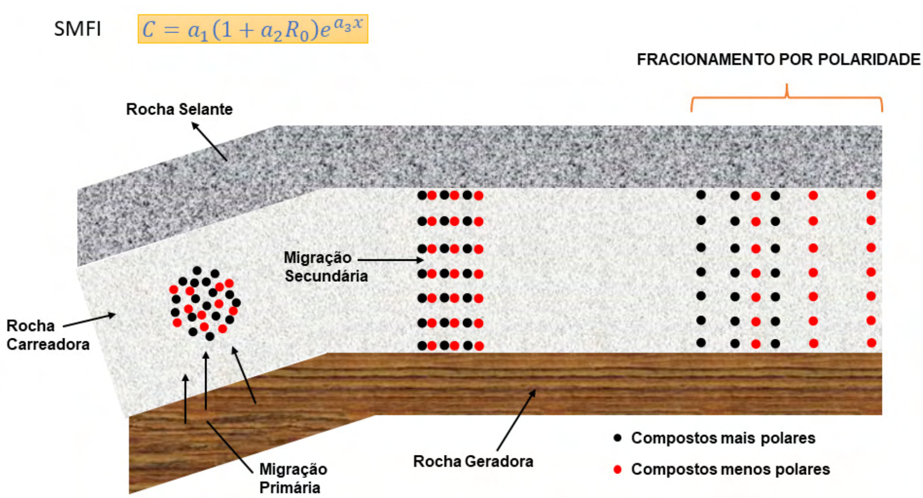


Figura 2. Representação do fracionamento dos compostos polares durante a migração secundária em função de sua adsorção pelo sedimento clástico seguindo os valores definidos pelo SMFI, onde: *C* é a concentração de um determinado biomarcador; R_0 é a reflectância de vitrinita aparente; *x* é a distância percorrida pelo biomarcador; a_1 é referente aos geoquímicos de geração e fracionamento do analito na migração primária; a_2 é o fator de escalonamento; e a_3 é o fator de retardamento do biomarcador (ZHANG *et al.*, 2013).

Aplicando o SMFI para o fracionamento ocorrido durante a migração secundária as espécies com os maiores valores de a_3 (fator de retardamento) sofreriam uma migração mais lenta que as espécies com os menores valores de a_3. Uma distribuição homogênea de compostos durante a rota com um ordenamento decrescente nos valores de a_3 ao longo do caminho percorrido durante a migração secundária seria o esperado para os compostos polares oriundos da matéria orgânica depositada originalmente na rocha geradora ou recém-formados na diagênese da matéria orgânica. Entretanto, uma distribuição irregular destes compostos ao longo do caminho percorrido durante a migração secundária com desordenamento nos valores de a_3 seria o esperado no caso de contaminação durante o processo (ZHANG *et al.*, 2013).

Como descrito anteriormente, o fator de retardamento (a_3) no caso dos D/TMC é regido pela proteção estérea das metilas nas posições 1 e 8. Quanto menos acessível estiver a ligação N-H dos D/TMC, menos retido serão estes compostos (menor valor de a_3). No caso dos ácidos esterânicos (e hopânicos) a regência no valor de a_3 se dará em função do tamanho da cadeia alquílica na posição 3 dos esteranos (ou na posição 30 dos hopanos, ver Figura 1): quanto maior a cadeia menor será a retenção (menor valor de a_3). O padrão de fusão entre os anéis também influenciará no valor da constante a_3: policiclos com padrão de fusão *trans* entre os anéis (normalmente os produtos termodinâmicos) apresentarão maior valor de a_3 e policiclos com alguma fusão *cis* entre anéis apresentarão menor valor de a_3 em função da maior interação estérea sobre a carboxila impedindo sua interação com a rocha carreadora (Figura 3).

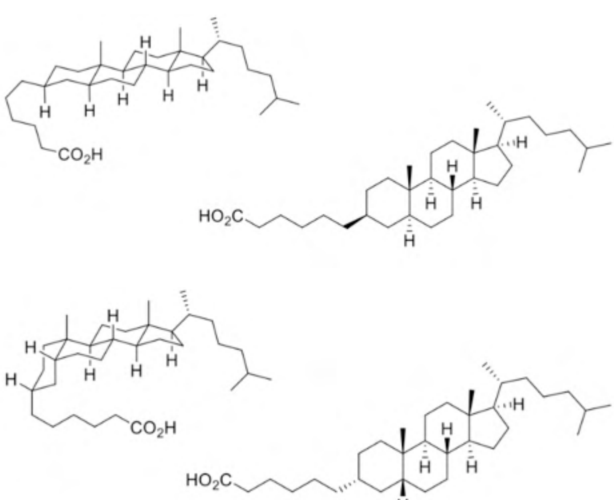


Figura 3. Representações em perspectiva (à esquerda) e da vista superior (à direita) do colestano, 3*β*(R),5*α*(H), (acima) e do coprostano, 3*α*(R),5*β*(H), (abaixo) contendo o substituinte 5-carboxipentil na posição 3 do sistema esterânico (ver também a Figura 1). O padrão de fusão entre os anéis A e B (*cis* para o coprostano ou *trans* para o colestano) dos esteranos modifica a vizinhança do grupo carboxila podendo alterar a sua mobilidade (a_3) durante a migração secundária.

2 | APLICAÇÕES

2.1 Carbazóis e benzocarbazóis como marcadores de migração secundária

Em 2020, Han e colaboradores investigaram a origem e a migração secundária do óleo no arqueamento de Bonan, na bacia sedimentar da baia de Bohai, no norte da China. Foi feita uma modelagem da bacia por meio da reconstrução do soterramento, maturação térmica e do histórico de geração do óleo. Como parâmetros de migração secundária foram utilizados alguns carbazóis e benzocarbazóis citados anteriormente na Figura 1. Em óleos provenientes da mesma fonte, observou-se que com o aumento das razões 1,8-/1,7-DMC (dois isômeros do dimetilcarbazol) e 1,8-/2,6-DMC (também isômeros do dimetilcarbazol) e a diminuição na relação $\left(\frac{[a]}{[a]+[c]}\right)$ entre os benzocarbazóis com padrão de fusão de anéis distintos (**4** e **5** na Figura 1) havia um aumento da distância percorrida na migração secundária. Por meio dessas variáveis foi possível traçar três caminhos da migração secundária podendo-se calibrar a modelagem do caminho de migração do óleo. Com isto, algumas regiões favoráveis para o acúmulo de óleo foram previstas corretamente (HAN *et al*., 2020).

Em 2016 Yang e Arouri reportaram métodos para localização de caminhos de carga e migração, utilizando correlação de carbazóis entre 5 campos de óleos localizados na área de exploração em Summan, na parte nordeste da Arábia Saudita. Utilizou-se como parâmetros a correlação da composição dos diversos alquis- e benzocarbazóis presentes em cada um dos cinco campos analisados. Foi possível traçar três caminhos distintos de migração dos óleos, aparentemente proveniente de diferentes partes da mesma rocha geradora (Bacia de Gotnia), que correspondeu ao modelamento da bacia sedimentar (YANG & AROURI, 2016).

Em outro estudo, HUANG e colaboradores (2003) analisaram amostras com níveis de biodegradação variando de muito leves até moderados. Os autores mostraram que as diferenças entre estes níveis de biodegradação não causavam variações significativa de fracionamento da matéria orgânica e poderiam ser empregadas para o estudo do fracionamento durante a migração secundária. Duas bacias sedimentares foram estudadas para validação do índice de fracionamento: a de Ordos, na China, e da parte ocidental do Canadá. A primeira, na China, é arenosa e rica em argila (clástica) e mostrou eficiência na validação do índice pelo estudo das razões entre os isômeros de vários alquilcarbazóis. Já na bacia do Canadá, os reservatórios de óleos são carbonáceos e os carbazóis estudados têm baixa adsorção nesta fase estacionária, não sendo fracionados significativament durante a migração secundária. Os autores contornaram este problema utilizando as razões entre os benzocarbazóis, [a] e [c] que têm adsorção mais acentuada que os alquilcarbazóis (ver a Figura 1). As distâncias relativas puderam ser calculadas de forma eficiente em ambos os campos usando os diferentes biomarcadores e o modelo do SMFI foi validado.

2.2 Ácidos hopânicos como marcadores de migração secundária

A concentração de ácidos naftênicos também pode servir como indicador de migração secundária como mostrou Jaffé e colaboradores em 1988 (a & b). Em um estudo de amostras de carvão e de óleos crus do delta do Mahakam, Indonésia, provenientes de profundidades distintas foram avaliadas a migração secundária do óleo e a sua contaminação durante o percurso. Observou-se a presença de ambos os isômeros C-22 do ácido hopanóico 17β(H), 21β(H) (C_{30}) e apenas a configuração 22(R) dos isômeros C31 e C32 de 17α(H), 21β(H) e 17β(H), 21α(H) (ver a Figura 1) estava presente. A abundância relativa do ácido hopânico 17β(H), 21β(H) relativa era maior em óleos de profundidades rasas e diminuía com aumento da profundidade, enquanto a razão entre as configuraçõe 22(S) e 22(R) aumentava juntamente com a isomerização das posições 17 e 21. Este resultado foi associado à maturação térmica do material, considerando que os compostos detectados que aumentam a sua concentração são os mais estáveis termodinamicamente. Uma análise criteriosa da variação de concentração dos ácidos carboxílicos em diferentes profundidades e distâncias percorridas pelo óleo determinou que dois fenômenos estavam ocorrendo simultaneamente. Primeiro, um processo geocromatográfico controlado pela diferença de polaridade e\ou solubilidade entre os diferentes ácidos carboxílicos presentes no óleo levando a velocidades de migração horizontal distintas. Simultaneamente, um processo de arraste de material orgânico de outras fontes imaturas dispostas mais próximas à superfície ao longo do percurso (percolação vertical) acabaram por incorporar no óleo alguns isômeros dos ácidos carboxílicos com baixa maturação térmica durante a sua migração (JAFFÉ *et al*., 1988a & 1988b). Neste trabalho os autores mostraram simultaneamente a aplicação dos ácidos carboxílicos existentes no óleo como indicadores de migração secundária e de contaminação.

2.3 Ácidos esterânicos como marcadores de migração secundária

Historicamente, Dahl e colaboradores sugeriram que os esteranos alquilados na posição 3 podem ser oriundos de uma classe ainda desconhecida de esteróis (DAHL *et al*., 1992). Uma possibilidade ainda mais intrigante proposta por Moldowan e colaboradores (1995) sugere que os 3-alquilesteróis poderiam ser os substitutos para os bacteriopanotetróis em membranas de eucariotos primordiais e preservados durante a deposição da matéria orgânica na bacia sedimentar. Em um estudo da matéria orgânica rica em constituintes polares provenientes da bacia de Mulhouse (Oligoceno Inferior, França) foi sugerido que a presença de 3-carboxialquil esteranos derivam de precursores de cadeia lateral polifuncionalizada na posição 3, embora até o momento não haja evidências destes compostos em seres vivos modernos. Alguns resultados desta pesquisa indicaram que a fonte mais provável destes compostos seriam algas marinhas (SCHAEFFER *et al*., 1993). Todavia, estudos mais recentes sugerem que os esteranos *n*-alquilados na posição 3 são

produzidos por bactérias pela inserção de uma unidade de aldose (açúcar redutor) a um Δ^2-estereno previamente biossintetizado por um eucarioto (LOPES *et al.*, 1999 & DAHL *et al.*, 1992).

Lopes e colaboradores (1997 & 1999) investigaram óleos retirados do campo Fazenda de Belém na região noroeste da Bacia de Potiguar. Estes óleos foram caracterizados como de origem marinho-evaporítica e datam do Período Cretáceo (Figura 4, baseada em ARARIPE & FEIJÓ, 1994).

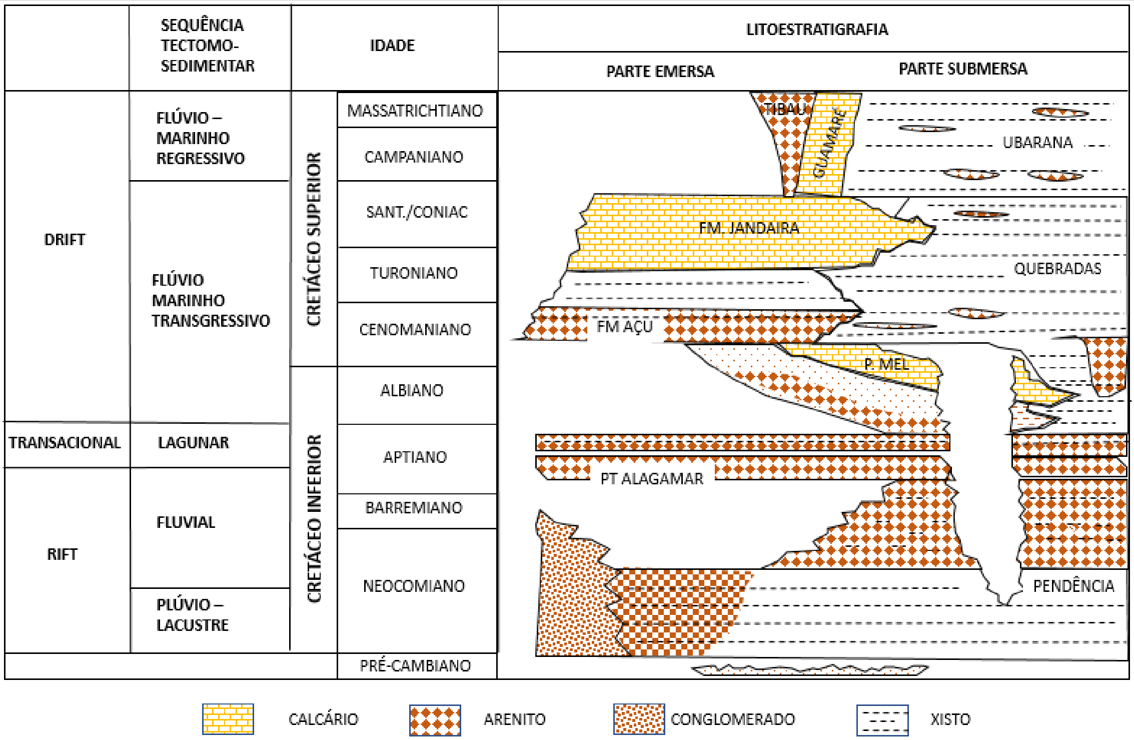


Figura 4. Esquema estratigráfico para a bacia Potiguar mostrando a sequência de eventos geológicos ruptura-transição-deriva que deram origem a esta bacia. Os xistos ricos em matéria orgânica depositados durante esta fase de ruptura são as rochas que deram origem aos óleos lacustres da Bacia Potiguar. Durante a fase de deriva, a evolução da bacia mudou para condições marinhas abertas, como resultado da propagação do fundo do mar e subsidência contínua. Este estágio é representado por duas grandes sequências de deposição: uma que originou as formações de Ponta do Mel e Jandaira e a outra que acarretou as formações Tibau e Guamaré (baseada em ARARIPE & FEIJÓ, 1994).

Uma série de homólogos de 3-alquil e 3-carboxialquil esteranos foi detectada em amostras destes óleos (ver Figuras 1 e 3 onde a estrutura **1** é um 3-alquilcolestanos quando R=~$(CH_2)_nCH_3$ e X=H e 3-carboxialquilcolestanos quando R=~$(CH_2)_nCO_2H$ e X=H). Entretanto, a quantificação e a determinação inequívoca da identidade de cada isômero somente foram possíveis após a síntese estereosseletiva de todos os isômeros dos ácidos esterânicos

(MAIOR, 2021). O éster metílico correspondente ao ácido carboxílico com dois átomos de carbono foi sintetizado e coinjetado com as frações geológicas neutras e com as frações ácidas esterificadas, confirmando a presença dos biomarcadores (LOPES *et al.*, 1997). Todavia, restava ainda a dúvida sobre a estereoquímica deste grupamento na posição 3 de esteranos 5α(H), que foi presumido estar na orientação β em função de sua maior estabilidade (LOPES *et al.*, 1997 & 1999 e MAIOR, 2021).

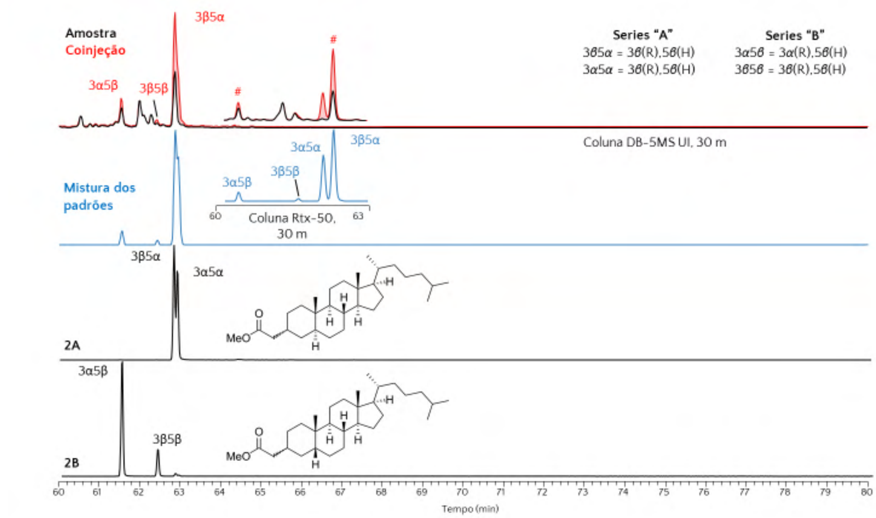


Figura 5. RIC m/z 289 da amostra da fração ácida esterificada dos óleos da Bacia de Potiguar dopados com os padrões sintetizados, comprovando a presença dos 3α,5β(H) e 3β,5α(H) (C_{30}) (MAIOR, 2021).

No estudo de Maior (2021), além do preparo de 16 isômeros/homólogos de ésteres fez-se também a análise nas amostras geológicas para detecção dos íons precursores dos isômeros (C_{30}, C_{32}, C_{34} e C_{36}). Entretanto, os homólogos C_{36} não foram identificado na amostra geológica, sugerindo sua ausência, ou em abundância relativa muito baixa. Este resultado sugere que os hidrocarbonetos precursores foram originados de açúcares redutores, cujo tamanho de cadeia máximo mais frequente é de seis átomos de carbono. A análise foi realizada pela coinjeção da amostra com os padrões sintéticos autênticos, dopando-se a amostra com a mistura separadamente para cada mistura de isômeros (C_{30}, C_{32}, C_{34} e C_{36}), podendo-se confirmar a presença dos isômeros 3α,5β(H) e 3β,5α(H) para os três primeiros compostos. Todos os isômeros confirmados foram produtos termodinâmicos em que o substituinte na posição 3 se encontra na posição equatorial (produto termodinâmico, ver Figuras 3, 5 e 6).

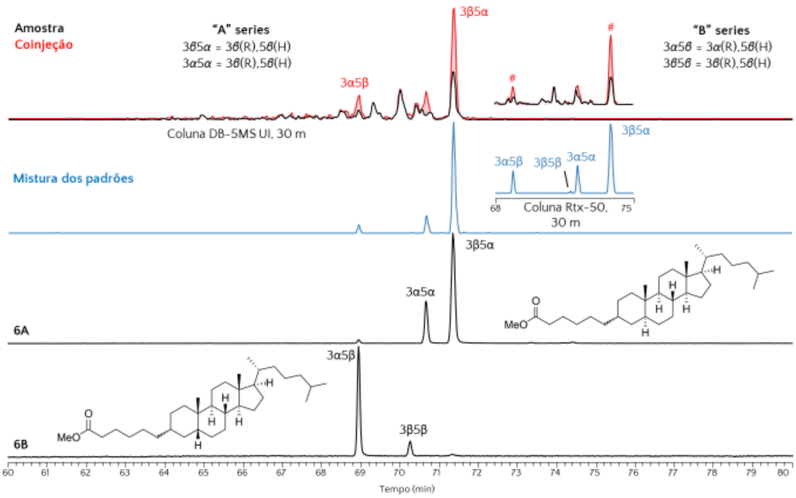


Figura 6. RIC m/z 345 da amostra da fração ácida esterificada dos óleos da Bacia de Potiguar dopados com os padrões sintetizados, comprovando a presença dos 3α,5β(H) e 3β,5α(H) (C_{34}) (MAIOR, 2021).

Alguns dados relevantes que somente puderam ser observados com o emprego dos padrões certificados. O primeiro fato é que os ácidos carboxílicos com o maior tamanho da cadeia na posição 3 estão presentes em menor quantidade do que os de menor tamanho da cadeia $C_6 < C_4 < C_2$. Um segundo ponto é que a razão entre os ésteres de mesmo número de átomos de carbono colestano/coprostano $\left(\frac{3\beta,5\alpha(H)}{3\alpha,5\beta(H)}\right)$ é maior para os ácidos com a maior cadeia na posição 3. Os dois fatos sugerem que houve um fracionamento na migração secundária onde o fator de retardamento da migração (a_3) é maior para as estruturas com padrão de fusão de anéis AB *trans* (colestano) do que para o padrão de fusão de anéis AB *cis* (coprostano). Da mesma forma, a constante a_3 é maior para as estruturas com a menor cadeia na posição 3.

3 | CONCLUSÕES

A compreensão do fracionamento que ocorre nos compostos polares do óleo durante a migração secundária permite a inferência não apenas a sua correlação com a fonte, litologia, ambiente deposicional, maturação térmica e grau de biodegradação, mas também com distância percorrida pelo óleo assim como a direção e a velocidade da migração. Destacaram-se quatro famílias de compostos polares capazes de permitir tais análises: os carbazóis, os benzocarbazóis, os ácidos hopânicos e os ácidos esterânicos. A opção por cada um deles em detrimento dos demais envolve a sua presença na quantidade adequada na matriz complexa, a relação entre a afinidade do composto pelo sedimento onde a migração ocorreu e a distância percorrida e o grau de biodegradação do óleo. Os parâmetros encontrados neste tipo de estudo permitem uma modelagem tridimensional

eficiente da bacia e um melhor prognóstico sobre a distribuição, a quantidade remanescente e a qualidade do petróleo nos reservatórios

REFERÊNCIAS

ARARIPE, P. J.; FEIJÓ, F. J. **Bacia Potiguar**. Boletim de Geociências da Petrobrás 8, 127–141, 1994.

DAHL J.; MOLDOWAN J. M.; MCCAFFREY M. A. & LIPTON, P. A. **A new class of natural products revealed by 3β-alkyl steranes in petroleum**. *Nature,* 355, 154-157, 1992.

HAN, J.; GUO, X.; DONG, T.; HE, S.; WANG, Y.; WANG, X.; HUA, Y.; ZHAO, W.; CHEN, J. **Oil origin and secondary migration pathway in the Bonan sag, Bohai Bay Basin, China**. *Mar. Petrol. Geol.*, 122, 104702, 2020.

HUANG, H. P.; BOWLER, B. F. J.; ZHANG, Z. W.; OLDENBURG, T. B. P. & LARTER S. R. **Influence of biodegradation on carbazole and benzocarbazole distributions in oil columns from the Liaohe basin, NE China**. *Org. Geochem.,* 34, 951–969, 2003.

JAFFE, R.; ALBRECHT, P.; OUIN, J. L. **Carboxylic acids as indicators of oil migrationI. Occurrence and geochemical significance of C-22 diastereoisomers of (1 βH,21βH) C30 hopanoic acid in geological samples**. Org. Geochem., 13, 483−488, 1988a.

JAFFE, R.; ALBRECHT, P.; OUDIN, J. L. **Carboxylic acids as indicators of oil migration: II. The case of the Mahakam Delta**. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 52, 2599−2607, 1988b.

LOPES, J. A. D.; NETO, E. V. S.; MELLO, M. R.; LOPES, J. A. D.; SANTOS NETO, E. V.; MELLO, M. R.; DE REIS, F. A. M. **Geosteranes: Identification and synthesis of a novel series of 3-substituted steranes**. *Org. Geochem.,* 26, 787–790, 1997.

LOPES, J. A. D.; NETO, E. V. S.; MELLO, M. R.; KOIKE, L.; MARSAIOLI, A. J. REIS, F. A. M.; **3-Alkyl and 3-carboxyalkyl steranes in marine evaporitic oils of the Potiguar Basin, Brazil**. *Chem. Geol.,* 158, 1–20, 1999.

MAIOR, C. R. S. **Metátese cruzada de olefinas e hidrogenações diasterosseletivas na síntese de ésteres netílicos de 3ω-carboxialquil esteranos: fósseis moleculares do período cretáceo**. Instituto de Química da UNICAMP, 2021.

MOLDOWAN, J. M.; SUMMONS R.E.; MCCAFFREY M.A.; LIPTON P.A.; WATT D.S.; HOPE J.M. **Extended 3~-alkyl steranes and 3-alkyl triaromatic steroids in oils and rock extracts**. *Geochim. Cosmochim. Ac.,* 59, 3717-3729, 1995.

NI, W.; ZHU, G.; LIU, F.; LI, Z.; XIE, C.; HAN, Y. **Carboxylic acids in petroleum: separation, analysis, and geochemical significanc** . *Energ. Fuel.*, 35, p. 13828−13844, 2021.

PETERS, K.E.; FOWLER, M.G. **Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management**. *Org. Geochem.*, 33, p. 5−36, 2002.

SCHAEFFER, P.; FACHE-DANY, F.; TRENDEL, J. M.; ALBRECHT, P. **Polar constituents of organic matter rich marls from evaporitic series of the Mulhouse basin**. *Org. Geochem.,* 20, 1227–1236, 1993.

YANG, Y.; AROURI, K. A. **A simple geotracer compositional correlation analysis reveals oil charge and migration pathways**. *Sci. Rep.- UK,* 6, 23066, 2016.

ZHANG, L.; LI, M.; WANG, Y.; YIN, Q. Z.; ZHANG, W. **A novel molecular index for secondary oil migration distance**. *Sci. Rep.- UK*, 3, p. 2487-2492, 2013.

CAPÍTULO 9

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS INTERVALOS *OIL SHALE* PERMIANOS DA BACIA DO PARANÁ

Data de aceite: 01/01/2022
Data de submissão: 14/10/2021

Ailton da Silva Brito
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará (PPGG-UFPA), Belém-Pá
http://lattes.cnpq.br/9873489431846769

Lorena Tuane Gomes de Almeida
Programa de Pós-Graduação em Química-PPGQ, Centro de Ciências da Natureza–CCN, Universidade Federal do Piauí-UFPI
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/7505926250231164

Sidney Gonçalo de Lima
Programa de Pós-Graduação em Química-PPGQ, Laboratório de Geoquímica Orgânica-LAGO, Centro de Ciências da Natureza–CCN, Universidade Federal do Piauí-UFPI.
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/1655930426274093

RESUMO: A Bacia do Paraná registra no Permiano Inferior dois relativamente pouco espessos intervalos contudo, amplamente distribuídos de *oil shale*. Ambos se estendem do Rio Grande do Sul ao Paraná, tornando-se delgados e ritmicamente intercalado a camadas carbonáticas em direção a São Paulo, Goiás e Mato Grosso. Litoestratigraficamente compõem o Membro Assistência da Formação Irati. Os intervalos possuem teores de carbono orgânico que ultrapassam os 25%. São dominantemente imaturos, com temperatura máxima de pirólise de 430 °C, a exceção dos níveis afetados pelas intrusões de diabásio relacionadas ao magmatismo Cretáceo. Ambos os intervalos apresentam querogênio tipo I e II, qualidade que os torna excelente para a geração de hidrocarboneto, assim como possuem alto potencial gerador indicado pelo parâmetro S2 de pirólise Rock-Eval, chegando a 180 mgHC/g rocha. Lateralmente, ao longo dos três estados do Sul do país, há variações na estratificação da coluna d`água, indicado por gamacerano, e na contribuição de matéria orgânica continental indicado pela presença de *Botryococcus*.
PALAVRAS-CHAVE: Formação Irati, Permiano Inferior, biomarcadores, geoquímica orgânica, rochas geradoras.

SPATIAL DISTRIBUTION OF THE PERMIAN OIL SHALE INTERVALS OF THE PARANÁ BASIN

ABSTRACT: The Paraná Basin records in the Lower Permian two relatively thin, but widely distributed intervals of oil shale. Both extend from Rio Grande do Sul to Paraná state, becoming thin and rhythmically intercalated with carbonate layers towards São Paulo, Goiás, and Mato Grosso states. Lithostratigraphically comprise the Assistance Member of the Irati Formation. The intervals have organic carbon content that exceeds 25%. They are predominantly immature, with a maximum pyrolysis temperature of 430 °C, except for levels affected by diabase intrusions related to Cretaceous magmatism. Both intervals have kerogen type I and II, a quality that makes

them excellent for hydrocarbon generation, as well as having high source rock potential indicated by the Rock-Eval pyrolysis S2 parameter, reaching 180 mgHC/g rock. Laterally, across the three southern states of Brazil, there are variations in the water column stratification, indicated by gammacerane, and in the continental input of organic matter suggested by Botryococcus occurrences.
KEYWORDS: Irati Formation, Lower Permian, biomarkers, organic geochemistry, source rocks.

1 | INTRODUÇÃO

A Formação Irati é uma sucessão mista siliciclástica-carbonática permiana da Bacia do Paraná. Uma unidade amplamente estudada devido a ocorrências de dois intervalos com alto teor de carbono orgânico (ultrapasando 25%) e presença dos fosseis de Mesosauros utilizados na correlação continental por Alfred L. Wegener para identificaçã do supercontinente Pangeia.

O Potencial econômico dos folhelhos Irati já vem sendo abordado desde os primeiros trabalhos sobre essa formação. Amaral (1967), Pádula (1968) e Mezzalira (1971) mostram que F. P. Oliveira (1889) já havia descrito os “schistos betuminosos” e Auguste Collen (1897) apresentou o primeiro estudo sobre os hidrocarbonetos da formação no estado de São Paulo, já I. C. White (1908) estudou a composição química da fração betuminosa ainda no início do século XX. O alto potencial dessa formação associado a necessidade energética no final do século passado levou a Petrobrás implantar a primeira unidade para exploração do *Oil Shale* da Formação Irati em 1972 no Município de São Mateus do Sul (PR). Desde 1991 a exploração desses folhelhos é executada utilizando uma tecnologia de patente nacional de alto rendimento denominada Petrosix®.

Os folhelhos betuminosos do Membro Assistência da Formação Irati representam um importante depósito de *Oil* and *Gas shale* amplamente distribuídos nos estados da porção sul do Brasil. Novas frentes de pesquisa vêm sendo implantadas por empresas privadas nos estados do Paraná, Santa Cataria e Rio grande do Sul, onde encontram-se os maiores valores de COT. Dessa forma, a grande quantidade de material disponibilizada dessa unidade permite a ampliação do conhecimento acerca da variação lateral do amplo sistema deposicional Irati.

2 | FORMAÇÃO IRATI: UMA DA SUCESSÃO MISTA CARBONÁTICA-SILICICLÁSTICA

A Formação Irati (figura 01) representa um caso especial na sedimentação, dominantemente siliciclástica das bacias intracratônicas brasileiras. Compreende uma sucessão sedimentar mista siliciclástica-carbonática com cerca de 50 metros de espessura, contudo, a unidade é amplamente distribuída na Bacia. Abrange sete estados das regiões

Centro-oeste, Sudeste e Sul do país (Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul), ainda apresenta correlação com a Bacia Chaco-Paraná, no continente Sul-Americano, e na África do Sul com a Formação Whitehill das bacias Huab e Karoo (BRANCH *et al*., 2007; ARAÚJO, 2001). A pequena espessura, associada aos folhelhos negros característicos, com ampla distribuição na Bacia tornou a Formação Irati um estrato de referência bem conhecido para o Permiano (XAVIER *et al*., 2018).

No estado de São Paulo a formação apresenta uma sequência de folhelhos negros intercalados por calcários de 20 a 30 m, aumentando para 40 a 50 m em direção ao centro da bacia, chegando a 70 m no depocentro (AMARAL, 1967). Segundo esse mesmo autor, as camadas mergulham 1º20' NW para o interior da bacia com direção N35ºE. No estado do Paraná as camadas estão dispostas com direção NW e mergulho <1º para SW, constituída por calcários na base e folhelhos negros intercalados por lentes de 5 a 20 cm de calcários perfazendo um empilhamento de 12 a 20 m. No estado de Santa Catarina as camadas apresentam direção N10ºE e mergulho <1º W, a formação inicia com pacote de calcários com 30 m. Putzer (1955) apud Amaral (1967) observou uma variação brusca no estado de Santa Catarina, onde ocorre um adelgaçamento de norte a sul, passando de 70 para 32 metros em menos de 40 km. No Rio Grande do Sul as camadas estão dispostas com direção NW e mergulho para Norte. Xavier *et al*. (2018) descreve perfis da base com a Formação Palermo ao topo, em contato com a Formação Serra Alta com empilhamento de 40 e 60 m, onde identificou doze fácies com predominância de folhelhos com intercalações centimétricas de carbonatos.

A formação foi subdividida por Barbosa & Gomes (1958) em membros Taquaral (Inferior) e Assistência (Superior). O **Membro Taquaral** é constituído por mudstones cinzas a negros e siltitos, pobre em carbono orgânico (HOLZ *et al*., 2010; CRIVELLANI, 2017). O **Membro Assistência** é formado por *mudstones* intercalados com folhelhos negros ricos em matéria orgânica (HOLZ *et al*., 2010; XAVIER *et al*., 2018). O conteúdo paleontológico do Membro Assistência é representado por répteis mesosauridius, crustáceus *pygocephalomorpha* e peixes paleonisciformes desarticulados e em alta concentração, que segundo Xavier *et al*. (2018) ocorrem associados com estruturas típicas de ação de ondas de tempestades, como estratificação cruzada *hummocky*, além de conglomerados intraclastos e *grainstones* na região de São Gabriel no Rio Grande do Sul atribuído a este membro. Calças (2008) também registram estromatólitos e lenhos silicificados no estado de São Paulo.

Atualmente há uma relativa concordância quando ao ambiente de formação dos depósitos Irati, depositada em um mar epicontinental raso com conexão restrita com o oceano Pantalassa (ARAÚJO, 2001; HOLZ *et al*., 2010; XAVIER *et al*., 2018). O início da deposição é marcado por *mudstones* cinzas a negros e siltitos que definem o Membro Taquaral, seguida por *mudstones* ricos em matéria orgânica e folhelhos negros

pirobetuminosos intercalados com carbonatos depositados em rampa interna, intermediária a distal inclinada para sudoeste, com restrita circulação da água em relação ao Membro inferior, Taquaral (HACHIRO, 1991; HOLZ *et al*., 2010).

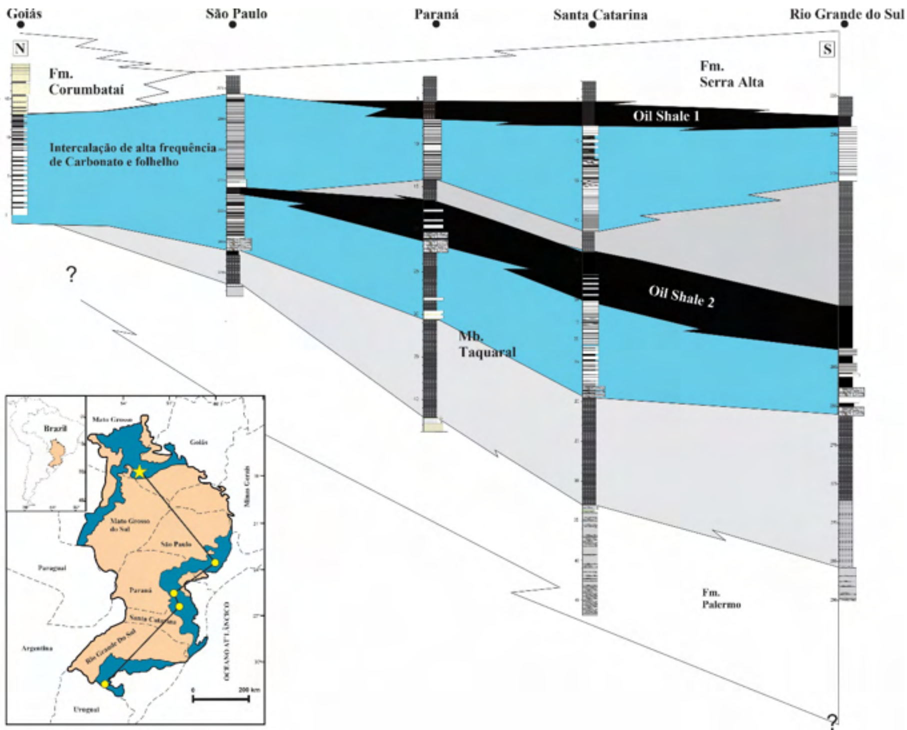


Figura 01. Distribuição lateral dos depósitos da Formação Irati com ênfase nos intervalos *Oil shale* 1 e 2. Note que os intervalos apresentam um suave espessamento na região de Santa Catarina com aunhamento em direção aos estados de São Paulo e Goiás. No Canto inferior esquerdo encontra-se o mapa com a localização dos poços na Bacia utilizados na confecção da figura. Os poços de S e PR são compilados de Lages (2014) e o do RS de Xavier *et al*. (2018).

3 | MEDODOLOGIA

O alto potencial econômico da Formação Irati tem atraído ao longo dos anos pesquisas por empresas privadas e a academia. Esta última tem produzido e disponibilizados em trabalhos acadêmicos (TCCs, dissertações e teses) um considerável volume de dados organogeoquímicos focados nos folhelhos geradores do Membro Assistência. São estudos focados principalmente nos poços Paleosul-05-SM-PR no Paraná e HV-31-RS no estado do Rio Grande do Sul. Apesar de serem normalmente pontuais, sua integralização e correlação com novos dados provenientes do estado de Santa Catarina permite ampliar o conhecimento dos parâmetros e suas variações ao longo da Bacia do Paraná.

As amostras de poços oriundas de Santa Catarina foram cedidas pela empresa IRATI PETRÓLEO E ENERGIA LTDA. As análises de Pirólise Rock-Eval foram realizadas pelos

laboratórios Weatherford, no Canadá. As análises de biomarcadores foram executadas pelo Laboratório de Geoquímica Orgânica da UFPI (LAGO), usando a metodologia padrão com extração em sohxlet, fracionamento em coluna cromatográfica (CC) e análise da fração saturada em CG-EM, comccromatógrafo da Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 SE.

4 | QUANTIDADE E QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA

As características, principalmente química, da matéria orgânica presente na Formação Irati vem sendo discutidas desde a década de 1960, quando Pádula (1969) apresentou teores de COT próximos de 30%. No entanto, como já foi colocado anteriormente por Alferes *et al*. (2011) e Reis *et al*. (2018) os depósitos da Formação Irati apresentam uma estratificação química com variações no tipo e teor de matéria orgânica. Os intervalos de *oil shale* apresentam altos teores de carbono orgânico nos três estados da região sul do país (tabela 01). Da mesma forma, alta qualidade e potencial para produção de hidrocarbonetos. Os teores de COT variam de 17,5 a 21,5% para o estado do Paraná, 8,8 a 19,3 no Rio grande do Sul e os mais altos valores são registrados em Santa Catarina para ambos os intervalos (20,5 a 25,0%).

Oil shale 2 (O-S2) compreende essencialmente folhelhos negros betuminosos localizados na base do Membro Assistência (figura 01). A organofácies é marcada na base por argilitos a siltitos maciços a laminados de com de cor cinza a cinza escuro. É a organofácies com os maiores valores de COT (25 %) e potencial gerador (180 mgHC/gRocha) da Formação Irati. Os dados geoquímicos apresentam aumento dos valores convergentes para SC. Os maiores picos de COT foram 19,30% (RS), 21.5% (PR) e 25% (SC). *Oil shale* 2 é composta por querogênio tipo I e II (*oil-prone*) com aumento da contribuição de querogênio tipo I convergindo para Santa Catarina. A temperatura máxima de pirólise está em média 436°C no RS, 437°C em SC e 435°C no PR. A figura 02 apresenta os cromatogramas representativos do intervalo O-S2 para Santa Catarina, com destaque para a razão positiva de Pr sobre Ph, assim como para a presença de gamacerano, cujos valores oscilam ao longo da seção.

	Paraná		Santa Catarina	Rio Grande do Sul		
	O-S1	O-S2	O-S1	O-S2	O-S1	O-S2
COT (%)	17,5	21,5	20,7	25,0	8,8	19,30
Tmax (°C)	432	435	430	437	430	436
HI (mgHC/g COT)	400	650	830	800	680	750
S2 (mgHC/g Rocha)	40	100	90	180	52	95
Botryococcus (%)	> 0,1	> 0,1	-	-	0,0	7,0
Gamacerano	0,87	0,87	0,56	-	> 0,1	> 0,1
Pr/Ph	1,64	1,26	0,6	1,19	1,13	0,40
Hopano/Esterano	7,70	7,18	3,57	6,13	4,60	1,64

Tabela 01. Valores máximos registrados nas organofácies O-S1 e O-S2 ao longo dos três estados da região sul. de Carbono orgânico total (COT), temperatura máxima de pirólise (Tmax), índice de hidrogênio (HI), razão pristano/fitano (Pr/Ph). Os dados dos parâmetros de biomarcadores do Rio Grande do Sul foram compilados poço SC-20-RS de Reis *et al*. (2018) e do Paraná do poço 05-SM-PR de Bastos *et al*. (2021).

O intervalo *Oil shale* 1 (O-S1) consiste no intervalo com o segundo maior potencial gerador, assim como teor de carbono orgânico (figura 01). Semelhante ao O-S2 é representada por folhelhos negros betuminosos. O intervalo registra um aumento progressivo da base para o topo dos valores de COT. No entanto, os dados dessa organofácies não apresentam picos com forma em cunha como em O-S2. Nos perfis do RS a forma cilíndrica dos dados é levemente côncava, cujos valores máximos são COT (8,8%), S2 (62 mgHC/gRocha) e IH (712 mgHC/gCOT). Para os perfis de Santa Catariana a forma do gráfico assemelha-se a um funil com os valores máximos registrado no topo da fácies (COT: 20,7%; S2: 132 mgHC/gRocha; HI: 850 mgHC/gCOT). No estado do Paraná há uma alta oscilação dos valores, todavia, o aumento progressivo para o topo persiste em alguns poços na porção nordeste do estado. Na porção sudoeste, os gráficos de Rock-Eval S1, S2 e IH apresentam forma negativa com decréscimo dos valores para o topo. O IO, ao contrário, registra altos picos, chegando a 107 mg CO_2/g COT. Novamente, semelhante a fácies anterior, há uma tendência no aumento dos valores de COT para norte, todavia no geral, o estado de Santa Catariana registra os maiores valores de COT e potencial gerador (Figura 03).

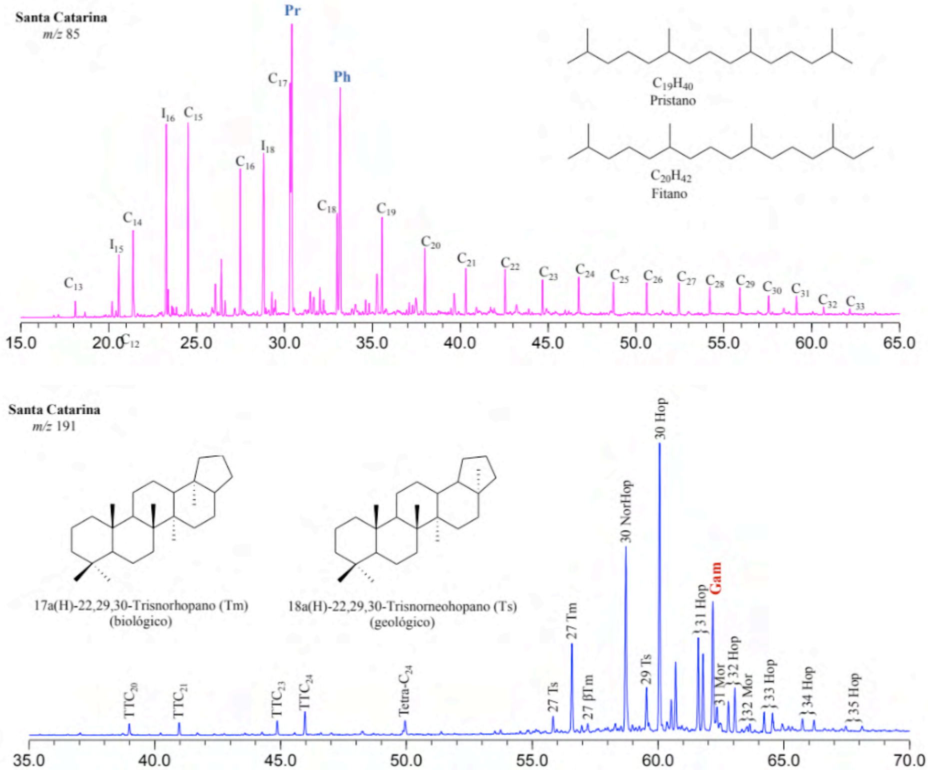


Figura 02. Perfil cromatog áfico de monitoramento dos fragmentos *m/z* 85 e 191 representativo do intervalo *Oil shale* 2. Notar no *m/z* 85 a razão positiva de Pr/Ph que predomina da Formação Irati. No *m/z* 191destaque para o pico poeminete de gamacerano (Gam).

Ambos os intervalos nos três estados apresentam querogênio tipo I e II em sua composição. A matéria orgânica tipo I é aquela rica em hidrogênio (IH > 600 mg de Hc/g COT (com alta razão de H/C) 1,5 e pobre em oxigênio (baixa razão O/C <0,1) (PETERS *et al.*, 2005). É comumente formado em lagos ou lagunas constituída por algas com alta contribuição de lipídios e a liptinita é o maceral dominante o que lhe confere o maior potencial para geração de óleo e gás. O querogênio tipo II apresenta menor proporção de hidrogênio que o tipo I (IH = 300-600 mg HC/g COT e H/C = 1,2-1,5) e baixa razão de O/C (KILLOPS; KILLOPS, 2005; TISSOT; WELTE, 1984). É comum em ambiente marinho, formada a partir de algas e plâncton. A liptinita também é o maceral dominante. Apesar de menores proporção de hidrogênio, querogênio tipo II possui alto potencial para geração de hidrocarboneto.

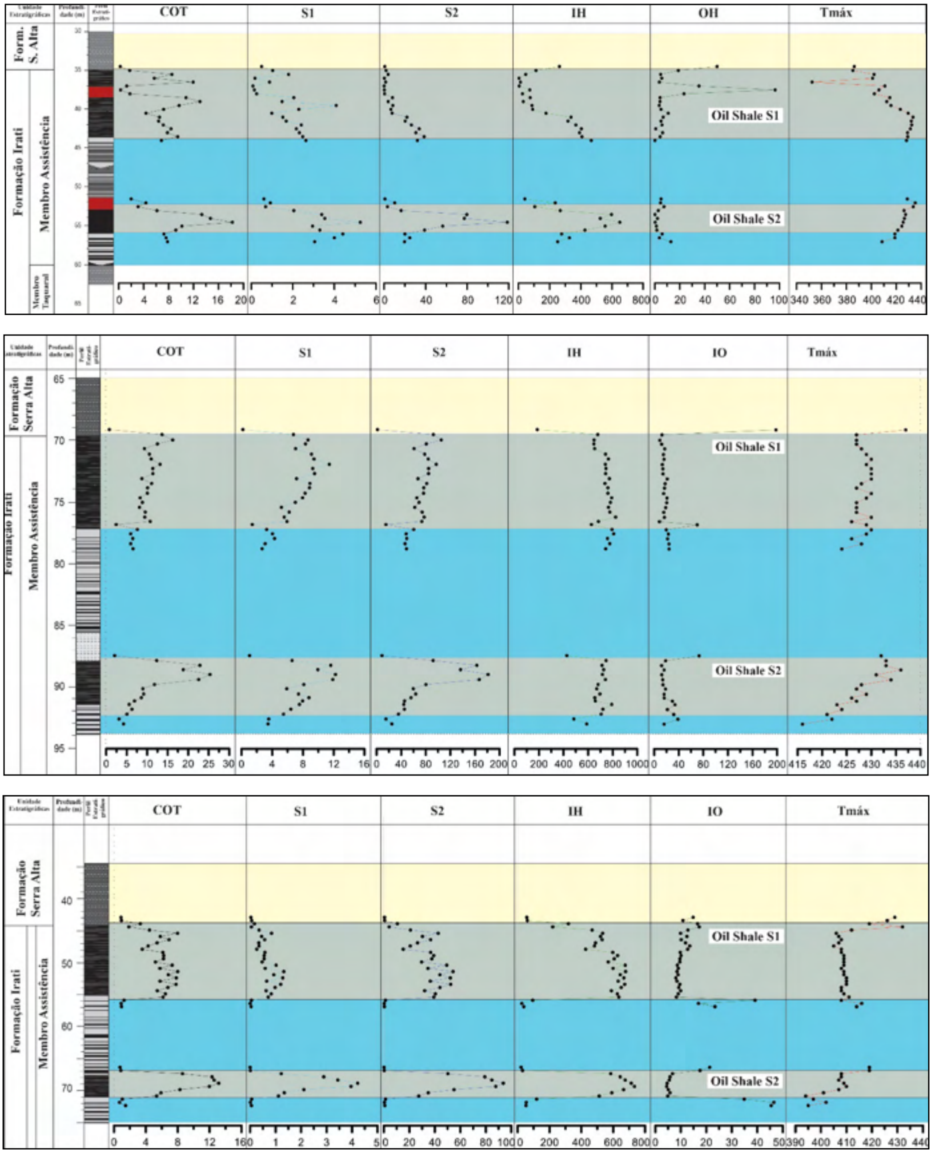


Figura 03. Variação quimoestratigráfica dos teores de carbono orgânico (COT) e parâmetros de pirólise Rock-Eval nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, respectivamente. S1: hidrocarbonetos livres, S2: potencial gerador, IH: índice de hidrogênio, IO: índice de Oxigênio.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os dados obtidos a partir de três poços nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul permitiu espacializar, assim como compreender as variações laterais dos teores de carbono orgânico e da qualidade da matéria orgânica presente nos intervalos de *Oil shales* da Formação Irati. Apesar da ampla distribuição das organofácies, por mais

de 1.000 km, estas permanecem com as características organoquímicas lateralmente constantes. Predominam em ambos os intervalos querogênio tipo I e II, cuja matéria orgânica apresenta-se imatura, a exceção dos pontos afetados por intrusões ígneas. Contudo, consistem em intervalos com excelente qualidade para geração de hidrocarboneto. Os novos dados mostram que os intervalos mais promissores para a produção de élo estão no estado de Santa Catarina.

REFERÊNCIAS

ALFERES C.L., RODRIGUES, R., PEREIRA E. Geoquímica orgânica aplicada à Formação Irati, na área de São Mateus do Sul (PR), Brasil. **Geochimica Brasiliensis***,* 25(1): 47-54. 2011.

AMARAL S.E. Geologia e Petrologia da Formação Irati (Perminano) no estado de São Paulo. PhD Thesis, Universidade de São Paulo, São Paulo, 81 p. 1967.

ARAÚJO L.M., RODRIGUES, R., SCHERER C.M.S. Sequências deposicionais Irati: arcabouço quimioestratigráfico e inferências paleoambientais. **Ciência, Técnica, Petróleo***,* 20: 193-202. 2001.

BARBOSA O. and GOMES F.A. Pesquisa de petróleo na bacia do rio Corumbataí, Estado de São Paulo. **Divisão de Geologia Mineral – DNPM,** Boletim, vol. 171 40 p. 1958.

BASTOS, Lucas Pinto Heckert *et al*. The birth and demise of the vast epicontinental Permian Irati-Whitehill sea: Evidence from organic geochemistry, geochronology, and paleogeography. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 562, p. 110103, 2021.

BRANCH, T., RITTER, O., WECKMANN, U., SACHSENHOFER, R.F. and SCHILLING, F. The Whitehill Formation–a high conductivity marker horizon in the Karoo Basin. **South African Journal of Geology**, 110, 465-476. 2007.

CALÇA C.P. Microbiota fóssil em sílex da Formação Assistência (subgrupo Irati, Permiano, Bacia do Paraná) no Estado de São Paulo. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 82 p. 2008.

CRIVELLANI K. Análise de parametros geoquímicos de rochas, óleos e betumes em afloramentos das formações Irati e Pirambóia na borda leste da bacia do Paraná, São Paulo, Brasil. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 85 p. 2016.

HACHIRO, J. Litotipos, associações faciológicas e sistemas deposicionais da Formação Irati no Estado de São Paulo. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 1991.

HOLZ M., FRANÇA A.B., SOUZA P.A., IANNUZZI R. and ROHN R. A stratigraphic chart of the Late Carboniferous/Permian succession of the eastern border of the Paraná Basin, Brazil, South America. **Journal of South American Earth Sciences**, 29, 381-399. 2010.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to Organic Geochemistry**, 2nd edn (paperback). Blackwell Publishing company, 2005. 393 p.

LAGES L.C. A formação Irati (grupo passa dois, permiano, bacia do Paraná) no furo de sondagem FP-01-PR (Sapopema, PR). MS Dissertation, Instituto de Geocincias e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 117p. 2004.

MEZZALIRA S. Contribuição ao conhecimento da geologia de subsuperfície e da paleontogia da Formação Irati no Estado de São Paulo. In: **Simpósio de paleontologia**, Rio de Janeiro, Anais..., v.43, p. 273-336. 1971.

PÁDULA V. T. Estudos geológicos da Formação Irati, sul do Brasil. Boletim Técnico da PETROBRÁS, V.11, n3, p. 407-430. 1968.

PETERS, K. E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. (2nd ed.). **The biomarker guide**: Volume 1, Biomarkers and isotopes in the environment and human history. Cambridge university press, 2005.

REIS D.E.S., RODRIGUES R., MOLDOWAN J.M., JONES C.M., BRITO M., CAVALCANTE D.C., Portela H.A. Biomarkers stratigraphy of Irati Formation (Lower Permian) in the southern portion of Paraná Basin (Brazil). **Marine and Petroleum Geology**, 95: 110-138. 2018.

WELTE, D. H.; TISSOT, P. B. Petroleum formation and occurrence. Springer-verlag, 1984.

XAVIER P.L.A., SILVA A.F., SOARES M.B., HORN B.L.D., SCHULTZ C.L. Sequence stratigraphy control on fossil occurrence and concentration in the epeiric mixed carbonate-siliciclastic ramp of the Early Permian Irati. **Journal of South American Earth Sciences**, 88: 157-178. 2018.

CAPÍTULO 10

ESTUDO *IN SILICO* DE ESTRUTURAS ASFALTÊNICAS UTILIZANDO DINÂMICA MOLECULAR E TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Data de aceite: 01/01/2022

Moisés Pereira de Araujo
Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ, Centro de Ciências da Natureza - CCN, Universidade Federal do Piauí - UFPI, Teresina – Piauí, Brasil
http://lattes.cnpq.br/5474259952676436

Alexandre Araujo de Souza
Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ, Centro de Ciências da Natureza - CCN, Universidade Federal do Piauí - UFPI, Teresina - Piauí, Brasil
http://lattes.cnpq.br/6947695654944752

Sidney Gonçalo de Lima
Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ, Centro de Ciências da Natureza - CCN, Universidade Federal do Piauí - UFPI, Teresina - Piauí, Brasil
http://lattes.cnpq.br/1655930426274093

RESUMO: No presente trabalho, foram realizados cálculos teórico-computacionais baseados em dinâmica molecular e na teoria do funcional da densidade (DFT) para prever a estrutura de asfaltenos encontrados em bacias brasileiras. Foram obtidas as estruturas de dímeros de asfaltenos, revelando as regiões onde podem ser ocluídas moléculas de biomarcadores geológicos.

PALAVRAS-CHAVE: Asfalteno. Biomarcador Geológico. DFT. Química Computacional.

IN SILICO STUDY OF ASPHALTENIC STRUCTURES USING MOLECULAR DYNAMICS AND DENSITY FUNCTIONAL THEORY

ABSTRACT: In the present work, theoretical-computational calculations based on molecular dynamics and density functional theory (DFT) were performed to predict the structure of asphaltenes found in Brazilian basins. Asphaltenes dimer structures were obtained, revealing the regions where molecules of geological biomarkers can be occluded.

KEYWORDS: Asphaltene. Computational Chemistry. DFT. Geological Biomarker.

1 | INTRODUÇÃO

O petróleo, é um composto formado de uma mistura complexa de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e naftalénicos além de outros compostos que possuem heteroátomos como enxofre, oxigênio e nitrogênio, podendo também estar presentes organometálicos complexados como níquel e vanádio dependendo das condições geradoras desse petróleo (DA CRUZ; MARSAIOLI, 2012).

Os estudos de parâmetros geoquímicos são considerados uma ferramenta bastante importante na caracterização qualitativa e quantitativa de rochas e óleos brutos (petróleos), bem como no estudo detalhado de suas correspondentes bacias formadoras. Esses parâmetros dispõem de informações que

auxiliam no entendimento de diversos processos tais como: deposição de matéria orgânica, o período de formação e o organismo precursor, bem como informações de migração, biodegradação e grau de maturidade térmica (REYES et al., 2015).

Dentre os processos de alterações secundárias que ocorrem com óleos, o mais relevante é a biodegradação, onde há interferência direta das condições geológicas e geoquímicas que colaboraram para o crescimento de micro-organismos. Estes utilizam os hidrocarbonetos depositados como fonte de energia metabólica, gerando produtos de alto interesse geoquímico chamados biomarcadores (LARTER et al., 2003; LOPES et al., 1995).

Estudar a composição dos óleos brutos nem sempre é uma tarefa simples e completamente elucidativa, tendo em vista, que os meios de fracionamento nem sempre são completos e alguns não conseguem particionar completamente as diferentes frações constituintes (saturada, aromática e polar). Por isso, é necessária uma quantidade mais ampla de estudos e testes para poder concluir a análise dos óleos, tais como: perfil de hidrocarbonetos, correlação óleo-óleo e óleo-rocha, ambientes deposicionais, matéria orgânica depositada e nível de evolução térmica são bastante utilizados. Esses teste podem ser comprometidos, de acordo com os diferentes níveis de biodegradação (DA CRUZ; MARSAIOLI, 2012).

Dentre os constituintes da fração pesada de petróleo, estão os asfaltenos. O termo é utilizado para designar moléculas com alta massa molecular, sua alta complexidade levou aos mesmo a serem caracterizados por sua solubilidade em diversos solventes como: *n*-alcanos de baixa massa molecular, hexano, pentano, heptano, tolueno ou benzeno (STALKER et al., 1998; ACEVEDO et al., 2007).

Em geral, os asfaltenos são conhecidos por serem formados por unidades poliaromáticas condensadas justamente com cadeia alifática, devido a sua capacidade de formar aglomerados os asfaltenos podem se organizar na forma de gaiolas e proteger outros compostos de efeitos de degradação externas, preservando assim sua estrutura inicial, esses compostos são chamados de biomarcadores ocluídos e são importantíssimos para caracterização cronológica e química do óleo ou da amostra rochosa (FONTES, 1973).

Muitos dos processos geoquímicos que são importantes e relevantes na formação dos asfaltenos ocorrem em ambientes geológicos, em condições termoquímicas extremas, que são inviáveis de se reproduzir. Com isso, fazem-se necessárias simulações computacionais que possam ajudar a entender melhor os fenômenos termoquímicos, e com isso compreender melhor a formação e a organização estrutural desses asfaltenos.

1.1 Asfaltenos e sua Estrutura

A definição de asfalteno é bem complexo e admite a presença de espécies de características bem distintas entre si. A definição mais aplicada para o conceito de asfalteno é que eles são um componente macromolecular, heteroatômico, capaz de auto associação, mesmo em baixas concentrações (PETERS et al., 2005).

Atualmente a classificação dos asfaltenos é baseada na sua solubilidade em uma classe específica de solventes. Via de regra, a fração asfaltênica é classificada como aquela insolúvel em hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição, mas solúvel em solventes como tetracloreto de carbono e benzeno. Posteriormente, os asfaltenos foram definido como uma fração insolúvel em *n*-heptano, mas solúvel em solventes como tolueno. "A definição mais apropriada é que os asfaltenos são solúveis em hidrocarbonetos aromáticos, tais como: tolueno, benzeno e insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos como *n*-pentano, *n*-hexano e *n*-heptano, nos quais as resinas são solúveis" (BUCH et. al., 2003).

Dada a complexidade físico-química, os asfaltenos são altamente estáveis e resistentes aos processos degradativos. É assim que o estudo dos asfaltenos permite conhecer às características geoquímicas de um óleo biodegradado ou imaturo e utilizar as informações obtidas para determinar os parâmetros geoquímicos associados a categorias de matéria orgânica que o originou o, o nível de maturidade, o paleoambiente, entre outros. No que se refere às aplicações industriais, ao analisar uma amostra asfaltênica ou de óleo biodegradado, é possível fazer correlações óleo/óleo, óleo/rocha fonte, gerar ferramentas tecnológicas que favoreçam o processamento, tratamento e disposição fina das substâncias asfaltênicas (GONZALEZ et al., 2007; ORTEGA et al., 2007; QUINTERO et al., 2007; PINEDA-FLORES et al., 2002).

1.2 Propriedades Físicas dos Asfaltenos

O modelo mais aplicado para descrever o comportamento físico-químico dos asfaltenos em um determinado óleo cru está embasado nos modelos termodinâmicos dos coloides. Neste modelo, os asfaltenos estão imersos nos maltenos como agregados rígidos micelares, que se mantém em suspensão por ação das resinas que geram uma película na superfície dos conglomerados. As forças de atração-repulsão tipa eletrostática van der Waals, geradas na interface malteno-asfalteno, são as responsáveis de manter os asfaltenos suspensos na fase maltênica (SÁNCHEZ, 2011; OSPINO-CARO, 2009; QUINTERO et al., 2007; DELGADO, 2006).

A macroestrutura de uma molécula de asfalteno possui a capacidade preservar determinados componentes químicos devido ao impedimento de expor esses compostos a ações externas de degradação química. Com isso, a determinação de desses compostos em óleos está diretamente ligada à caracterização de biomarcadores ocluídos, com composições originais da matéria orgânica (DA SILVA et al., 2008). Uma estrutura hipotética de asfalteno é apresentada na Figura 1.

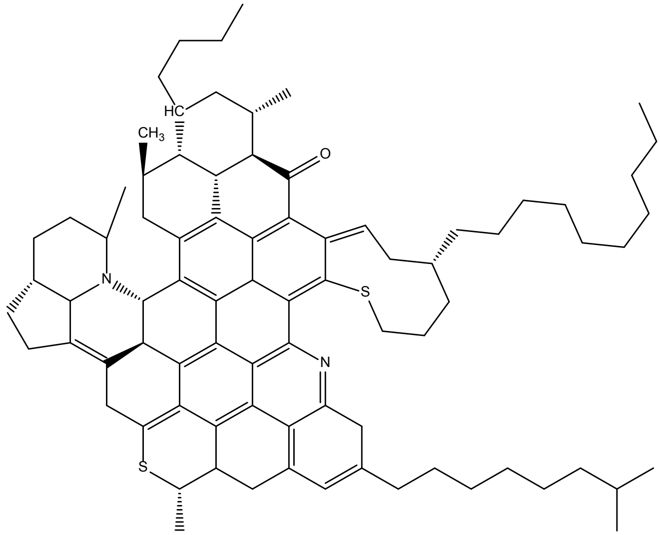


Figura 1. Estrutura hipotética de asfalteno. Adaptado de (DA SILVA; AZEVEDO, 2006).

1.3 Análise teórico-computacional da estrutura asfaltênica

A estrutura de asfaltenos ainda não está completamente elucidada, tendo em vista o seu alto grau de complexidade e diferentes formas de agregação. As diversas disposições tridimensionais são oriundas das características coloidais dos asfaltenos que se auto agregam, formando um complexo de menor energia para incorporar os biomarcadores geológicos, protegendo-os da ação de agentes externos que os degradam. Esse processo acontece em etapas definidas como: formação de nanocristais por empilhamento π-πde núcleos poliaromáticos, seguido de auto agregação dos nanoscristais e expandido para nanoagregados coloidais. Pode-se estimar a sua estrutura e seu nível de agregação através de ferramentas teóricas e cálculos computacionais mecânico-quânticos (DFT) e de dinâmica molecular (BOEK et al., 2009; WANG et al., 2017). Esses métodos conseguem otimizar as estruturas em suas formas mais termodinamicamente favoráveis. Sendo assim, é possível observar características tais como energia total do sistema, volume molecular e grau de aglomeração das moléculas (BIAN et al., 2019).

Os resultados referente as estruturas dos asfaltenos foram obtidos através da compilação de cálculos teóricos utilizando mecânica quântica, mais especificamente o método da teoria do funcional de densidade(DFT) e também utilizando-se da dinâmica molecular para prever o comportamento deles em condições extremas observando suas etapas de auto- agregação. Esse método baseia-se na aproximação de Bohr-Oppenheimer, caracterizando-se por considerar os átomos ligados entre si por funções de energia potencial (EKRAMIPOOYA et al., 2021).Essas duas técnicas, tanto DFT como Dinâmica Molecular são as mais utilizadas para estudar esse fenômeno molecular de auto agregação de anéis

aromáticos, podendo-se entender de maneira mais detalhada os fatores que condicionam a formação desses agregados tais como, presença de heteroátomos , ligações de hidrogênio, interação eletrostática, sobreposição de orbitais moleculares e campos de força (PETERS et al., 2014).

Os últimos estudos envolvendo os asfaltenos mostraram diversos fatores que interferem no perfil de agregação dos asfaltenos e formação dessas resinas, tais como, transferências de cargas, interações de Coulomb, forças de van der Walls, repulsão de cargas, ligações de hidrogênio, e interações entre elétrons π-π(BOEK; YAKOVLEV; HEADEN, 2009). Todos esses termos são uteis para descrever e entender melhor as propriedades moleculares, fazendo a conexão entre os efeitos de nível atômico com a dinâmica molecular, no entanto, algumas estruturas possuem um alto grau de complexidade, limitando assim o estudo dessas propriedades sem alguns modelos de aproximação ou termodinâmica estatística.

2 | METODOLOGIA

Os cálculos DFT foram executados com auxílio do pacote computacional *Gaussian 09* (Gaussian 09, 2016), em ambiente *Linux*. Os resultados foram visualizados com os programas *GaussView 6.0* e *ChemDraw 16.0*, em ambiente *Windows 10*. A estrutura molecular de monômero de asfalteno utilizada nos cálculos foi aquela sugerida para amostras de óleos brasileiros (DA SILVA et al., 2006). A otimização da geometria molecular do monômero foi realizada por DFT, e DFT-D para o cálculo dos da energia do complexos formados pelos monômeros, esse fator de dispersão é importante pois ele descreve os efeitos gerados pelo sistema complexo de núcleos poliaromáticos, em adição ao método utilizou-se o funcional híbrido B3LYP-D3 e conjunto de base 6-31G(d). Após a obtenção da estrutura otimizada do monômero, a interação entre os dois (dímero) e três (trímero) fragmentos foi simulada por meio de Dinâmica Molecular Clássica, através do programa *Chem3D 16.0*, nas condições de temperatura e pressão de 300 K e 200 atm, respectivamente, em ciclos com intervalos de tempo fixos de 2.0 fs, totalizando 600 ciclos. A energia de ligação, E_{bind} do agregado foi calculado de acordo com a Equação 1:

$$E_{bind} = E_{complex} - (E_{frag1} + E_{frag2}) \quad (1)$$

Onde E_{frag1} e E_{frag2} correspondem às energias de cada um dos fragmentos de monômero e $E_{complex}$ refere-se a energia do dímero.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo Silva(2006), existe uma molécula protótipo de asfalteno que apresenta

ser o tipo de estrutura encontrada em bacias brasileiras(apud REYES et al., 2015). Esse modelo foi utilizado para ser levada ao programa para os devidos cálculos de otimização e posteriores estudos teóricos Na Figura 2 é mostrada a representação tridimensional da molécula de asfalteno utilizando as ferramentas de desenho do próprio software e também sua distribuição espacial buscando minimizar as energias de repulsão e torções entre as ligações. Foi realizado primeiramente um ajuste fino para diminuir a demanda computacional para a otimização. Após essa etapa, realizou-se o cálculo da molécula com parâmetros de base e métodos já definidos. Esse ajuste é importante uma vez que os cálculos posteriores são realizados a partir desse modelo tridimensional. A energia fina obtida para essa estrutura foi de 895,0721 kcal/mol. Esse valor corresponde ao sistema otimizado, mantendo o equilíbrio entre todas as suas forças intermoleculares.



Figura 2. Modelo tridimensional do asfalteno.

A estrutura tridimensional obtida após a otimização do asfalteno, foi utilizava para fazer as simulações dos dímeros, de modo a se observar a disposição espacial desse sistema, obtendo assim o modelo 3D com energia de 850,0423 kcal/mol. Este valor corresponde a uma energia inferior ao monômero, sugerindo uma tendência dessas moléculas de formar agregados moleculares. Posteriormente foi renderizado as regiões referentes as superfícies de potencial eletrostático observando-se assim que estruturas asfaltênicas aglomeram-se em dímeros e essa organização estrutural dispõe de espaços livres com capacidade de ocluir e adsorver moléculas pequenas. Essas moléculas fica protegidas de ações externas e assim livres de ações químicas e biológicas que possam degradá-las. As respectivas regiões são indicadas por esferas que representam moléculas que podem ser ocluídas (esfera preta) e adsorvidas (esfera azul). Neste caso, é observável que existe uma disponibilidade maior de áreas de adsorção por conta da organização estrutural que dispõe de mais espaços na extremidade., reforçando a tendência dessas moléculas de formarem essas estruturas em forma de gaiola para comportar e proteger essa classe de biomarcadores ocluídos.

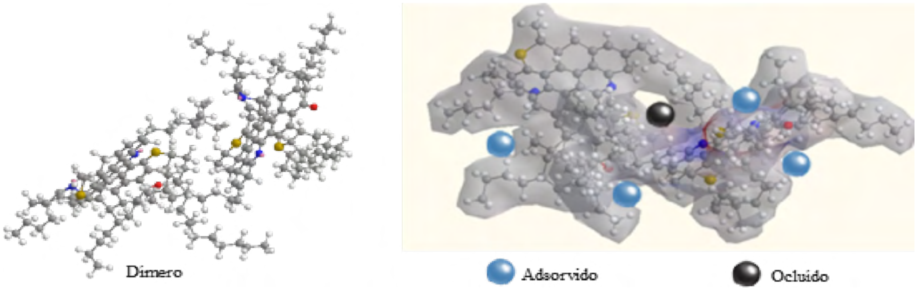


Figura 3. Modelo tridimensional do dímero de asfalteno.

Quando se acrescenta um monômero, observou-se um comportamento diferente do esperado. A estrutura não interage de maneira concomitante a formar um polímero estável com 3 fragmentos mas uma das unidades fica isolada (monômero) do dímero que se formou, não havendo assim um ajuste entre as 3 moléculas essa repulsão de uma das partes foi comprovada através do alto energético que foi para 979,5211 kcal/mol na energia total do sistema, mostrando assim sendo menos estável que a organização anterior o que pode estar associada à repulsão eletrônica que ocorre entre as moléculas, as interações entre as cadeias carbônicas, os elétrons $_{\pi}$ da estrutura já bem comportada não permite a aproximação de uma terceira molécula repelindo-a. Essa repulsão desestabiliza o sistema e causa um aumento da energia total, pode-se observar também que a presença de mais uma molécula de asfalteno não alterou a organização estrutural do dímero, reforçando que esse perfil de aglomeração continua sendo o mais energeticamente favorável para essa classe de compostos.

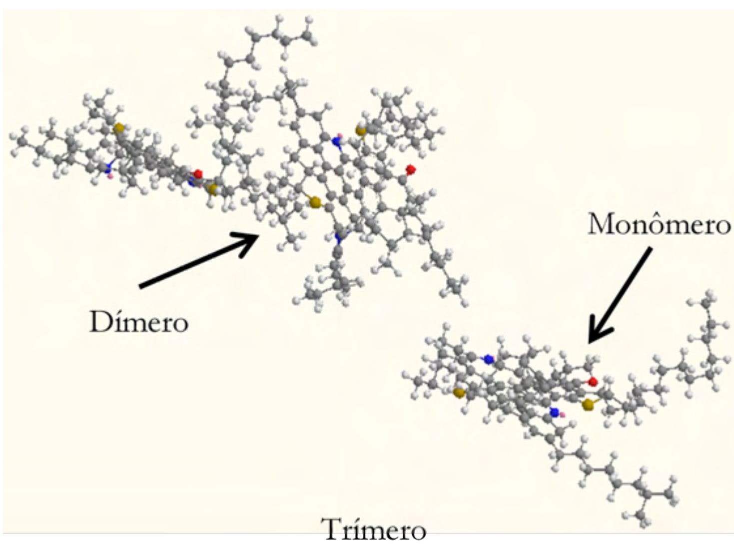


Figura 4. Modelo tridimensional do trímero de asfalteno.

Quando se passou a analisar quatro unidades monoméricas, os ciclos de cálculo não convergiram e consequentemente erro. Sabendo-se que duas unidades monoméricas se agregam para formar um dímero, otimizou-se a interação de duas unidades diméricas e assim uma composição denominada dímero foi observada. Comportando-se assim, as duas estruturas aparentemente estáveis e bem-comportadas espacialmente, o valor total do sistema não apresentou uma variação tão grande de energia sendo o valor fina 846,5478 kcal/mol, nesse estado as moléculas encontram-se termodinamicamente mais estáveis e com regiões de espaços intermoleculares bem definidos e suas interações mantidas através de forças de Van der Walls, interação dipolo-dipolo e estabilização quanto à repulsão da nuvem eletrônica.

Observado a Figura 5 é possível perceber as regiões com maior possibilidade de oclusão e adsorção das estruturas de biomarcadores a partir de estruturas ditas como dímeros. Quando as estruturas se organizam em forma de dímeros de asfaltenos, eles mantem uma estabilidade que favorece a agregação de diversas moléculas que são mantidas por interações eletroestáticas e é possível constatar que nesse modelo de organização, existe a disponibilidade de um número maior de regiões oclusivas e pontos terminais para adsorção.

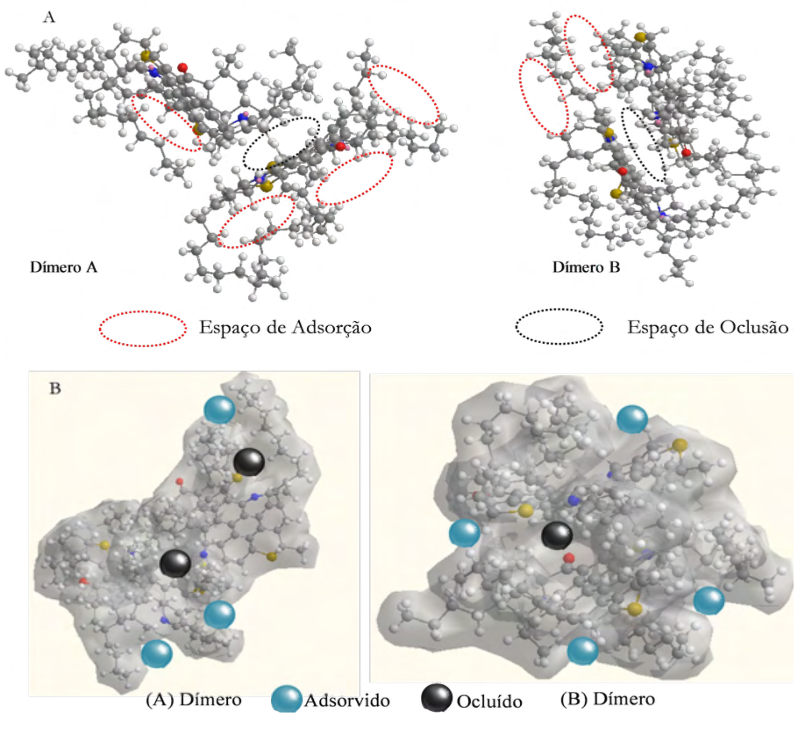


Figura 5. Área de possível oclusão e adsorção nas estruturas de dímeros que formam o dímero. (A). Os mapas de superfície dos dímeros de asfaltenos formam gerados e de forma isolada foram ajustados para melhor se identificar as regiões de oclusão (esferas pretas) e adsorção (esferas azuis)

Outro fator importante é que cada aglomerado mantêm uma região em sim ampla, capaz de comportar bem moléculas relativamente grandes (Figura 6). A média de distância entre as regiões livres dos asfaltenos é na ordem de 4,86 Å, o que é um valor significativ comparando-se com a dimensão de comprimento de n-alcanos, isoprenóides e demais compostos de relevância geoquímica. Em termos de dimensão espacial, essa estrutura espacial alcança a ordem de 227,49 Å³, ou seja, uma molécula grande e altamente compactada, o que dá indícios de característica micelar, que são condizentes com o modelo coloidal proposta para a formação e distribuição de asfaltenos.

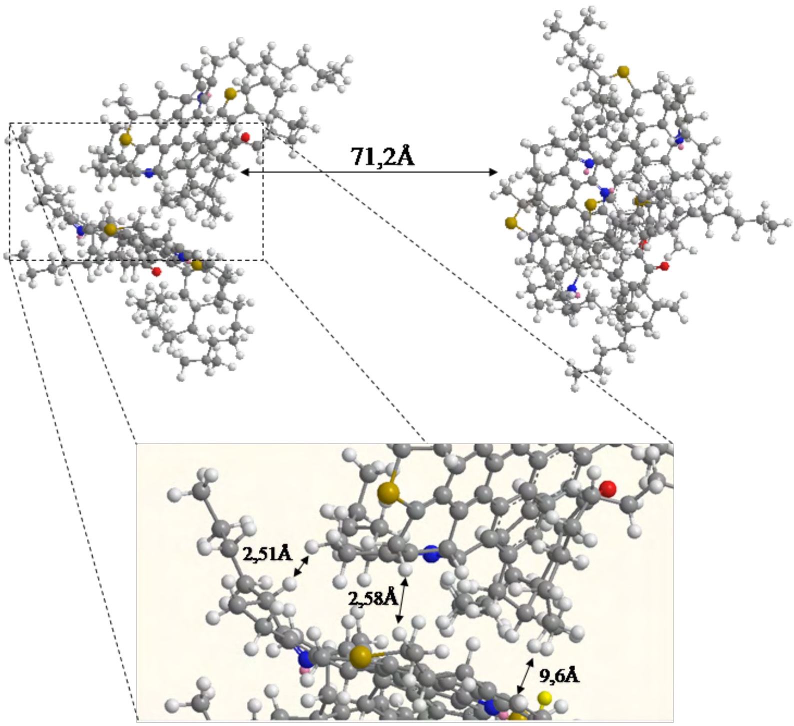


Figura 6. Dimensionamento das distâncias entre os dímeros de asfalteno.

A partir da análise das energias dos sistemas estudados até aqui, é possível estimar uma tendência de aglomeração entre as estruturas que leva a sugerir que o modelo base para auto agregação das moléculas é em pares (dímero), uma vez que eles têm uma tendência energética mais baixa que as demais organizações moleculares, onde a energia do complexo em que tem pares de dímeros (Di-dímero) mostrou-se energeticamente mais favorável que a estrutura de apenas um par de dímeros. A fim de comparação, os dados de energia do sistema e volume molar estão descritos na Tabela 1.

Formas de Agregação	Energia(kcal/mol)	Volume molar(A°)
Monômero	895,0721	78,25
Dímero	850,0423	83,58
Trímero	979,5211	110,265
Di-Dímero	846,5478	227,49

Tabela 1. Valores de energia do sistema e volume molar referente a cada forma de agregação.

Observa-se através dos cálculos um padrão de agregação dessas estruturas de formarem pares de asfaltenos, provavelmente esse a célula unitária da grandes agregados asfaltênicos, ou seja, ao invés da cadeia ser formada através de monômeros, esse agregado é formado através de pares, com isso eles minimizam os efeitos de repulsão eletrônica entre as cadeias carbônicas, esse modelo de dímero também confere uma maior capacidade e espaços “vazios” com capacidade de ocluir estruturas chamadas de biomarcadores, tais como, hopanos, esteranos que tem um importante papel na caracterização geológica das rochas.

4 | CONCLUSÃO

A partir de uma proposta estrutural já descrita na literatura para amostras de asfalteno oriunda de bacias brasileiras, o estudo de modelagem molecular e otimização teórica , foi possível entender a interação intermolecular, mostrando que a aglomeração mais favorável para a estrutura asfaltênica é através da formação de dímeros, esse possivelmente é o modelo principal e etapa crítica no comportamento coloidal desses compostos, pois é através desse ponto de partida que as macromoléculas começam a agregar, adsorvendo ou absorvendo as demais estruturas geoquímicas protegendo-as de efeitos externos físicos ou biológicos, graças a isso é possível fazer uma comparação geológica entre os biomarcadores contidos nessas “gaiolas” carbônicas com os seus precursores biológicos. Através dos dados conseguidos pelos outputs dos cálculos Entender esse processo é importante também para entender as etapas de formação desses compostos tão importantes e presentes em marcações geoquímicas, e de que forma a sua interação com biomarcadores acontece. Pode-se concluir previamente que existe uma predisposição para uma formação em pares, pois esse perfil além de apresentar termodinamicamente mais estável ainda é o que consegue comportar melhor os biomarcadores ocluídos, estudos posteriores utilizando bases mais refinadas de cálculos podem fornecer parâmetros mais detalhados sobre o processo de oclusão e formação geológica desses compostos.

REFERÊNCIAS

ACEVEDO, S.; CASTRO, A.; NEGRIN, J. G., FERNÁNDEZ, A.; ESCOBAR, G.; PISCITELLI, V.; DELOLME, F.; DESSALCES, G. Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: The rosary-type structure. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 4, p. 2165-2175, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef070089v>. Acesso em: 19 out. 2021, 13:30:00.

BIAN, H.; KAN, A.; YAO, Z.; DUAN, Z.; ZHANG, H.; ZHANG, S.; ZHU, L.; XIA, D. Impact of Functional Group Methylation on the Disaggregation Trend of Asphaltene: A Combined Experimental and Theoretical Study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 49, p. 29543–29555, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.9b07695>. Acesso em: 19 out. 2021, 13:30:30.

BOEK, E. S.; YAKOVLEV, D. S.; HEADEN, T. F. Quantitative molecular representation of asphaltenes and molecular dynamics simulation of their aggregation. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 3, p. 1209–1219, 2009. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef800876b>. Acesso em: 19 out. 2021, 13:31:00.

BUCH, L.; GROENZIN, H.; BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; ANDERSEN, S. I.; LIRA-GALEANA, C.; MULLINS, O. C. Molecular size of asphaltene fractions obtained from residuum hydrotreatment. **Fuel**, v. 82, n. 9, p. 1075-1084, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00006-1>. Acesso em: 19 out. 2021, 13:31:30.

DA CRUZ, G. F.; MARSAIOLI, A. J. Processos naturais de biodegradação do petróleo em reservatórios. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1628–1634, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000800024>. Acesso em: 19 out. 2021, 13:32:00.

DA SILVA, D. B.; AZEVEDO, D. A. **TC-023 - Estudo e Caracterização de Asfaltenos de Petróleos Brasileiros.** Resumo. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2006. Disponível em: < http://sec.sbq.org.br/cdrom/29ra/listaresumo.htm>. Acesso em: 19 out. 2021, 13:33:00.

DA SILVA, D. B.; DA SILVA, T. F.; AZEVEDO, D. A. **T1197-1 - Comparação de biomarcadores "livres" *versus* ocluídos em asfaltenos de óleos brasileiros**. Resumo. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2008. Disponível em: <http://sec.sbq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T1197-1.pdf >. Acesso em: 19 out. 2021, 13:33:30.

DELGADO, J.G. Asfaltenos: composición, agregación, precipitación. Mérida, Venezuela: Laboratorio de formulación, interfases reología y procesos. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química, 2006. (Cuaderno FIRP S369-A).

EKRAMIPOOYA, A.; MIRZAEE-VALDI, F.; FARISABADI, A.; GHOLAMI, M. R. Effect of the heteroatom presence in different positions of the model asphaltene structure on the self-aggregation: MD and DFT study. **Journal of Molecular Liquids**, v.334, n.15, p.116109, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116109>. Acesso em: 19 out. 2021, 13:34:00.

FONTES, R. A. **Estudo qualitativo e quantitativo de biomarcadores ácidos e hidrocarbonetos presentes em óleos da Bacia Potiguar**. 1973. 304p.Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas,1973.Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/248513>. Acesso em: 19 out. 2021, 13:35:00.

Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

GONZALEZ, C.; ESCOBAR, G.; LÓPEZ, L.; LO MÓNACO, S.; LO MÓNACO, G.; LUQUE, S.; ROJAS, C.; GARCÍA, J.A.; RODRÍGUEZ, N.; LUGO, P.; GANN, A. **Pesos moleculares de asfaltenos de crudos y bitúmenes como indicadores de origen y madurez**. Texto Completo. 7p. Conferência: IX Congreso Geológico Venezolano, Caracas, 2007. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/311715469_Pesos_Moleculares_de_Asfaltenos_de_Crudos_y_Bitumenes_como_Indicadores_de_Origen_y_Madurez>. Acesso em: 19 out. 2021, 13:36:00.

LARTER, S.; HUANG, H.; ADAMS, J.; BENNETT, B.; JOKANOLA, O.; OLDENBURG, T.; JONES, M.; HEAD, I.; RIEDIGER, C.; FOWLER, M. The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface: Part II—Geological controls on subsurface biodegradation fluxes and constraints on reservoir-fluid property prediction. **AAPG Bulletin** v.90, n.6, p.921-938 (2003). Disponível em: < https://doi.org/10.1306/01270605130>. Acesso em: 19 out. 2021, 13:37:00.

LOPES, J. A. D. **Estudo de Biomarcadores em Óleos do Campo Fazenda Belém, Bacia Potiguar: identificação de 3-alquil e 3-carboxialquil esteranos, constituintes de uma nova classe de biomarcadores.** 1995. 199f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas,1995. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/250365>. Acesso em: 19 out. 2021, 13:38:00.

MARTÍN-MARTÍNEZ, F. J.; FINI, E. H.; BUEHLER, M. J. Molecular asphaltene models based on Clar sextet theory. RSC Advances, v.5, n.1, p. 753-759, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4RA05694A>. Acesso em: 19 out. 2021, 13:39:00.

ORTEGA, N.; BORGES, B.; URBINA de NAVARRO, C.; CONDE, M.. Estudio morfológico de asfaltenos venezolanos extraidos del crudo Zuata y Morichal. Acta Microscopica, v. 16, n. 1-2 (Supp.2), 2007.

OSPINO-CARO, T.G. Aspectos generales del daño de formacion por depositación de asfaltenos en yacimientos de petróleo. 2009. Graduação. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas. Escuela de procesos y energía. Ingeniería de petróleos. Medellín, Colombia, 2009.

PETERS, K. E. *et al.* Stereochemistry, elution order and molecular modeling of four diaergostanes in petroleum. **Organic Geochemistry**, v.76, p.1-8, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.07.008>. Acesso em: 19 out. 2021, 13:40:00.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History**. v.1, 2.ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2005. ISBN 0 521 78158 2.

PINEDA-FLORES G., BOLL-ARGÜELLO, G.; MESTA-HOWARD, A.M. Biodegracación de asfaltenos por un consorcio microbiano aislado del petróleo crudo “Maya”. Revista Internacional Contaminación Ambiental. v. 18, n. 2, p. 67-73, 2002.

QUINTERO, L. C. N.; SEIDL, P. R.; TASIC, L.; LEAL, K. Z.; MENEZES, S. M. C.; NUNES, E. C. A. Caracterização de subfrações de asfaltenos de resíduos de vácuo obtidas usando misturas heptano–tolueno (heptol). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 4. Anais... Campinas, SP: ABPG, 2007.

REYES, C. et al. Geochemistry of Petroleum: Asphaltenes As a Source of Geochemistry Information. **Cadernos De Geociências**, v. 12, n. 1–2, p. 84–101, 2015.

SÁNCHEZ, M. R.. **Avaliação do uso de biomarcadores ocluídos como uma ferramenta no estudo geoquímico de óleos colombianos biodegradados. 2011.** 205 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <http://objdig.ufrj.br/13/dissert/765206.pdf>. Acesso em: 19 out. 2021, 13:41:00.

STALKER, L.; Stephen, R. L.; Farrimond, P. Biomarker binding into kerogens: evidence from hydrous pyrolysis using heavy water (D2O). **Organic Geochemistry**, v. 28, n. 3-4, p. 239-253, 1998. Disponível em: < https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00103-4>. Acesso em: 19 out. 2021, 13:42:00.

WANG, H. et al. Revealing the Intermolecular Interactions of Asphaltene Dimers by Quantum Chemical Calculations. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 3, p. 2488–2495, 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.energyfuels.6b02738>. Acesso em: 19 out. 2021, 13:43:00.

CAPÍTULO 11

OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS EM ROCHAS SEDIMENTARES DA FORMAÇÃO CODÓ – CRETÁCEO (BACIA DO PARNAÍBA)

Data de aceite: 01/01/2022
Data de submissão: 10/10/2021

Edymilaís da Silva Sousa
Programa de Pós-Graduação em Química PPGQ, Centro de Ciências da Natureza–CCN, Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/6064977920675093

Christian Dário Silva de Melo
Universidade Federal do Piauí - UFPI, Departamento de Química, Teresina – PI
http://lattes.cnpq.br/7446457185839760

Sidney Gonçalo de Lima
Programa de Pós-Graduação em Química PPGQ, Centro de Ciências da Natureza–CCN, Universidade Federal do Piauí-UFPI, Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/1655930426274093

RESUMO: Depósitos Aptianos, correspondentes à Formação Codó (FC), têm despertado interesse, não apenas pelo aspecto econômico, mas também por constituírem o principal registro das etapas iniciais de abertura do Oceano Atlântico Equatorial. Trabalhos geológicos anteriores mostraram que a FC sofreu a influência de vários ciclos marinhos transgressivos-regressivos, sugerindo várias possibilidades de ambientes deposicionais, de deltaico salino à marinho raso. O objetivo deste trabalho foi avaliar a composição química de hidrocarbonetos aromáticos (HCA) na matéria orgânica de rochas de afloramento da Formação Codó, e sua relação com o paleoambiente deposicional, origem e maturação. As amostras de rocha foram coletadas em afloramentos nas cidades de Codó e Grajaú no Estado do Maranhão, seguindo metodologias clássicas. A distribuição de HCA e o cálculo de alguns parâmetros moleculares sugeriram que as amostras apresentaram baixa evolução térmica e contribuição de MO lacustre, corroborando com estudos anteriores com fração saturada e dados geoquímicos. A identificação de carotenoides aromáticos e derivados, são indicativos de um paleoambiente deposicional anóxico sob condições euxínicas.

PALAVRAS-CHAVES: Alquilfenantrenos; Dibenzotiofenos; alquildibenzotiofenos; Carotenoides Aromáticos; Formação Codó.

OCCURRENCE AND DISTRIBUTION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN SEDIMENTARY ROCKS OF THE CODÓ - CRETACEO FORMATION (PARNAÍBA BASIN)

ABSTRACT: Aptian deposits, corresponding to the Codó Formation (FC), have aroused interest, not only for the economic aspect but also for constituting the main record of the initial stages of the opening of the Equatorial Atlantic Ocean. Previous geological work showed that CF was influe ced by several transgressive-regressive marine cycles, suggesting different depositional environments, from saline deltaic to shallow marine. The objective of this work was to evaluate the chemical composition of aromatic hydrocarbons (HCA) in the organic

matter of outcrop rocks of the Codó Formation and its relationship with the depositional paleoenvironment, origin, and maturation. The rock samples were collected from outcrops in the cities of Codó and Grajaú in the State of Maranhão, following classical methodologies. The distribution of HCA and the calculation of some molecular parameters suggested that the samples showed low thermal evolution and lacustrine MO contribution, consistent with previous studies with saturated fraction and geochemical data. The identification of aromatic carotenoids and derivatives is indicative of an anoxic depositional paleoenvironment under euxinic conditions.
KEYWORDS: Alkylphenanthrenes; Dibenzothiophenes; alkyldibenzothiophenes; Aromatic Carotenoids; Codó Formation.

1 | INTRODUÇÃO

Depósitos Aptianos da Bacia do Parnaíba, correspondentes à Formação Codó (FC), têm despertado interesse, não só pelo seu aspecto econômico (extração de calcário, gesso e geração potencial de hidrocarbonetos), mas também pelo fato de constituírem o principal registro dos estágios iniciais de abertura do Oceano Atlântico Equatorial (ARAI, 2009; GONÇALVES et al., 2006){“id”:”ITEM-2”,”itemData”:{“ISSN”:”18514979”,”abstract”:”A Formação Codó, exposta na região de Codó (MA. Esta formação inclui folhelhos pretos e betuminosos, com intercalações de carbonato e anidritos, e arenitos brancos e esverdeados. São depósitos considerados altamente fossilíferos, depositados durante o período Aptiano–Albiano (ca. 100–125 Ma) (REIS; CAPUTO, 2007). A matéria orgânica (MO) é composta principalmente de um resíduo orgânico particulado insolúvel em solventes orgânicos chamado de querogênio. Existem também compostos orgânicos solúveis em solventes orgânicos como hidrocarbonetos saturados e compostos polares (denominado de resinas e asfaltenos), KILLOPS; KILLOPS, 2005).

A Formação Codó foi alvo de estudos anteriores, em relação a suas características sedimentológicas, estratigráficas e geoquímicas, a fim de reconstruir as condições deposicionais (PAZ, 2000; PAZ; ROSSETTI, 2005; ROSSETTI; PAZ; GÓES, 2004). Esses estudos sugeriram condições ambientais lacustre hipersalino anóxico fechado, com base em observações litológicas ao longo da bacia. Estudos recentes sugerem que a evolução da Formação Codó ocorreu em um paleoambiente lacustre fechado com alternância de episódios de encolhimento e expansão dos níveis dos lagos (BAHNIUK et al., 2015).

Para caracterização geoquímica da MO, é indispensável a utilização de biomarcadores (fósseis químicos ou fósseis moleculares), que são compostos orgânicos responsáveis por permitir esta avaliação, pois sua importância baseia-se no fato de que as estruturas moleculares dos organismos vivos (vegetais, plânctons, fungos e bactérias), quando incorporados aos sedimentos sofrem modificações em seus grupos funcionais e ligações, preservando seu esqueleto básico de carbono (KILLOPS; KILLOPS, 2005; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A distribuição e abundância relativa destes biomarcadores permitem identificar e

avaliar as rochas geradoras e correlacionar os óleos entre si e com as respectivas rochas, visando orientar a exploração para áreas e profundidades mais favoráveis à existência de acumulações comerciais de óleo e gás (KILLOPS; KILLOPS, 2005; MILANI et al., 2000).

Nas amostras petróleo e extratos de rochas os compostos saturados são os principais responsáveis pela caracterização geoquímicas de amostras. Porém é possível utilizar a distribuição de hidrocarbonetos aromáticos e seus parâmetros, para fornecer informações valiosas sobre a correlação óleo-rocha, óleo-óleo, contribuição de MO, estabelecer o grau de evolução térmica, maturação e paleoambiente deposicional (HECKMANN et al., 2008; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). O objetivo desse trabalho foi extrair matéria orgânica de afloramentos da Formação Codó e avaliar a composição química de hidrocarbonetos aromáticos (HCA) e sua relação com o paleoambiente deposicional, origem e maturação da MO.

2 | MATÉRIAIS E MÉTODOS

As amostras de rocha foram coletadas no período de julho a agosto de 2014, em afloramentos próximos às cidades de Codó e Grajaú, no estado do Maranhão. Para remover possíveis contaminações ambientais e manuais, as amostras de rocha foram cortadas, limpas e trituradas (DE SOUSA et al., 2020; SOUSA et al., 2019). A rocha triturada foi submetida a extração em sistema do tipo Soxhlet por 24 h, utilizando a mistura azeotrópica diclorometano/metanol 12% r. O extrato foi filtrado, concentrado e fracionados empregando a cromatografia em coluna (CC). As frações foram concentradas e preparadas para análise CG-EM, de acordo com SOUSA, E. da S. *et al.*, (2019).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

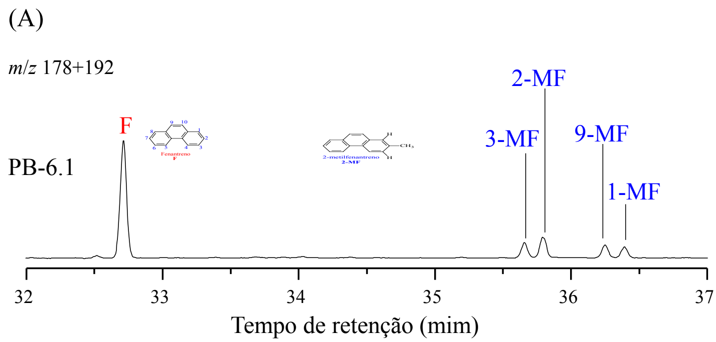
A grande extensão da Formação Codó, associada à ocorrência de múltiplas incursões e regressões marinhas ocorrendo no Aptiano, criaram diversas variações paleoambientais, favorecendo grande variedade de organismos que vivem nesta área e como resultado afetam a composição do sedimento, o que torna difícil definir o ambiente deposicional predominante. Por conta disso, são muitas discussões existentes entre os vários autores na literatura que estudaram esta unidade, em relação a influência marinha e a existência de lagos hipersalinas durante a sedimentação das rochas dessa formação. O estudo mais recente SOUSA, E. da S. *et al.*, (2019) demostram presença de *i*-25, *i*-30 e gamacerano como indicativos de ambiente hipersalino, enquanto dinosteranos, 24-*n*-propilcolestano, 4-metil-24-etil-colestanos e a alta prevalência de esterano sobre hopano sugeriram uma contribuição da MO de origem marinha no paleoambiente deposicional.

Essas diferentes contribuições da matéria orgânica, pode estar associada as incursões marinhas e regressões marinhas registradas na Formação Codó, sugerindo em ambiente costeiro, lagunar, ora dominado, predominantemente pela contribuição marinha,

ora pela contribuição lacustre. Apesar dessa formação ser bem discutida na literatura, a grande maioria dos trabalhos registrados com a identificação de fósseis químicos não avaliam a presença hidrocarbonetos aromáticos.

Alquilfenantrenos

Os alquilfenantrenos são uma classe de hidrocarbonetos aromáticos bastante úteis por fornecerem informações a respeito do grau de maturidade dos óleos e rochas na geoquímica orgânica. A distribuição de alquilfenantrenos, depende da origem da matéria orgânica, se marinha ou lacustre. Os alquifenantrenos são utilizados como parâmetros de maturação devido à alta resistência à transformações que ocorrem sob condições (razoavelmente elevadas) de temperatura e pressão. Esses compostos são monitorados pelo íon *m/z* 192. Apesar de não ser considerados biomarcadores, devido às alterações sofridas em suas estruturas básicas quando comparada aos seus precursores e por não se apresentarem em altas concentrações em organismos vivos, é possível aplica-los na determinação de diversos parâmetros geoquímicos (SOUZA, 2012). Os isômeros mais abundantes dessa classe são 2-, 3-, 9- e 1-metilfenantrenos. A Figura 1, apresenta o perfil cromatográfico para os compostos da classe alquil-fenantrenos; enquanto a Tabela 1 mostra alguns parâmetros moleculares calculados: IMF 1, IMF 2 e IMF 3 (Índice de Metilfenantrenos).



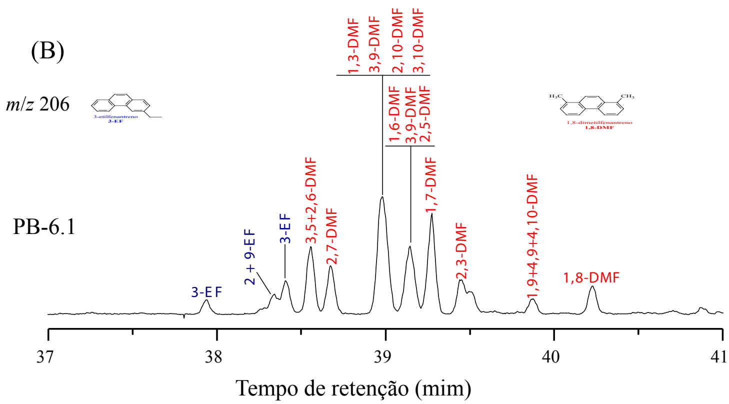


Figura 1. Perfis cromatográficos (A) mostrando o somatório dos RIC *m/z* 178 (F) e *m/z* 192 para fenantreno e os metilfenantrenos (MF) e (B) mostrando os etilfenantrenos (EF) e osdimetilfenantrenos (DMF), presentes no RIC *m/z* 206 das amostras da Formação Codó-Bacia do Parnaíba.

Parâmetros	PB-6.1	PB-7.1	PB-7.3	PB-8.0	PB-9.1
IAF	0,51	0,35	0,37	0,51	0,41
IMF 1	0,38	0,28	0,28	0,35	0,33
IMF 2	0,45	0,32	0,33	0,42	0,39
IMF 3	1,50	1,47	1,37	1,26	1,66
RMD	0,04	0,05	0,06	0,10	0,03
DBT/F	0,02	0,05	0,04	0,07	0,05
Pr/Ph	0,15	0,17	0,14	0,21	0,20

IAF: 2-MF+3-MF+9-MF+1-MF no RIC *m/z* 192 /F no RIC *m/z* 178; IMF 1: 1,5*(2-MF+3-MF)/(F+9-MF+1-MF); no RIC *m/z* 192 e no RIC *m/z* 178 (KILLOPS; KILLOPS, 2005); IMF 2: 3*2-MF/(F+9-MF+1-MF); no RIC *m/z* 192 e no RIC *m/z* 178 (KILLOPS; KILLOPS, 2005); IMF 3: (2-MF+3-MF)/(9-MF+1-MF); no RIC *m/z* 192 (KILLOPS; KILLOPS, 2005); RMD: razão 4-MDBT/F; no RIC *m/z* 198 e no RIC *m/z* 178; Pr/Ph = Pristano/Fitano usando a área dos sinais no TIC (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

Tabela 1. Parâmetros calculados com base na distribuição dos alquilfenantrenos nas amostras da Formação Codó.

Os parâmetros IMF 1 e IMF 2, por apresentarem valores <1 em todas as amostras, sugerindo matéria orgânica não evoluída termicamente, baixa concentração do 2-metilfenantreno e 3metilfenantreno (alquilfenantrenos de maior estabilidade) em relação ao fenantreno, 9-metilfenantreno e 1metilfenantreno (Tabela 1, Figura 1).

Já o IMF-3, apresenta valores >1, sugerindo matéria orgânica evoluída termicamente. Esta divergência pode estar associada a presença de matéria orgânica de origem terrestre, a qual apresenta concentrações mais elevadas do 1-metilfenantreno e 2-metilfenantreno (ARMSTROFF et al., 2007; NABBEFELD et al., 2010; RADKE; WELTE; WILLSCH, 1986).

Além dos metilfenantrenos, foi possível identificar etilfenantrenos e dimetilfenantrenos, por meio do fragmento *m/z* 206 (Figura 1). Segundo STOJANOVIĆ *et al.*, (2007), esses compostos fornecem importantes informações quanto a maturação da matéria orgânica por meio de parâmetros como índice de dimetilfenantrenos, calculado a partir de dois grupos de isômeros de dimetilfenantreno e fenantreno.

Dibenzotiofenos e alquildibenzotiofenos

Os metildibenzotiofenos (MDBTs), dimetildibenzotiofenos (DMDBTs) e os trimetildibenzotiofenos (TMDBTs) foram identificados, monitorando os íons *m/z* 198, *m/z* 212 e *m/z* 226, respectivamente, conforme ilustrado nos cromatogramas apresentados na Figura 2. Os dibenzotiofenos e alquilbenzotiofenos são correlacionados com a evolução térmica, paleoambiente deposicional e biodegradação. Suas relações, utilizando os isômeros metil-, etil- e dimetil-dibenzotiofenos, servem como parâmetro de evolução térmica em rochas geradoras, indicando resultados comparáveis aos dados de reflectânci de vitrinitas (ARMSTROFF et al., 2007; BUDZINSKI1 et al., 1995; HECKMANN et al., 2008).

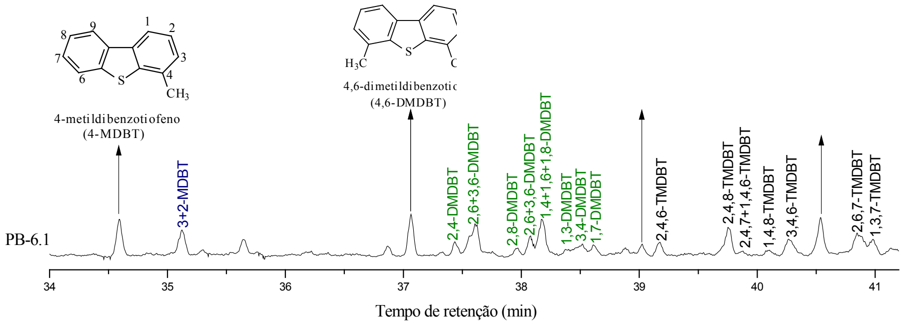


Figura 2. Perfis cromatográficos mostrando os metildibenzotiofenos, dimetildibenzotiofenos e o trimetildibenzotiofenos.

Os DBTs possuem estabilidades semelhantes aos do alquilfenantrenos, sofrem também co-eluição em análises de CG-EM, que pode ser uma agravante ao se calcular

parâmetros geoquímicos. Um dos parâmetros geoquímicos calculados para esta classe foi a razão metildibenzotiofeno (RMD, Tabela 1), que quando correlacionado com a razão Pristano/Fitano (Pr/Ph, Tabela 1) fornecem informações em relação ao paleoambiente deposicional. Os valores dos parâmetros RMD < 1 e Pr/Ph < 1 sugerem ambiente deposicional lacustre, enquanto as razões RMD < 1 e Pr/Ph entre 1 a 3 caracterizam ambiente deposicional marinho (HUANG et al., 2004; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005).

A razão dibenzotiofenos/fenantrenos (DBT/F, Tabela 1) é outra relação muito importante utilizando os dibenzotiofenos, apesar de não ser muito utilizada. Alguns trabalhos na literatura (DAHL; SPEERS, 1986; PALMER, 1984; WILLIAMS et al., 1986).

O cruzamento desse parâmetro com a razão Pr/Ph (Tabela 1) resulta no gráfico de correlação DBT/F *versus* Pr/Ph (Figura 3). Essa correlação foi proposta por HUGHES et al., (1995), para caracterizar amostras de rochas e óleo em relação ao seu paleoambiente deposicional e litologia de rochas de origem de petróleo, sendo que óleo brutos de rochas geradoras marinhas ricas em carbonato e lacustres ricas em calcário e sulfato possuem razões DBT/F > 1 e razão Pr/Ph < 1, enquanto que rochas em óleos de folhelhos marinhos e rochas de fonte fluvial/deltaica possuem valores de DBT/F < 1 e Pr/Ph > 1 (ZHANG et al., 2015)NW China were quantitatively analyzed by gas chromatography-mass spectrometry to elucidate the influence of thermal maturation, multiple charges and mixing, and thermochemical sulfate reduction (TSR. Os valores DBT<1 e Pr/Ph<1 sugeriram que as amostras são lacustres e pobre em sulfato.

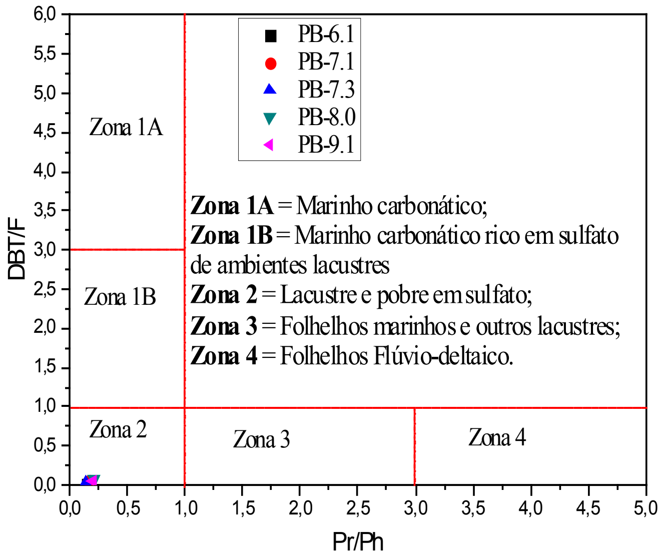


Figura 3. Gráfico das razões DBT/F *vs* Pr/Ph, indicativo de ambientes deposicionais e litologia (HUGHES; HOLBA; DZOU, 1995).

3.1 Benzo-hopanos

Benzo-hopanos (BzH) foram também detectados nas amostras. Esses compostos, não são associados a um precursor presente em microrganismos como alguns biomarcadores. Sua formação ocorre a partir das reações de desidratação e ciclização das cadeias laterais do bacterio-hopanotetrol, seguido de aromatização (HUSSLER et al., 1984; HUSSLER; CONNAN; ALBRECHT, 1984).

A série pode variar de C_{32}-C_{35} e são bastantes resistentes a biodegradação (OLIVEIRA et al., 2012). Ocorre geralmente em grandes concentrações em óleos e extratos de rochas de origem evaporítica e carbonáticas, porém traços desses compostos são encontrados na maioria das rochas e óleos (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Pode haver dois tipos de estruturas para BzH, um em que a ciclização ocorre em C-16 e outro no C-20 na estrutura do bacterio-hopanotetrol (SCHAEFFER et al., 1995).

A Figura 4 mostra a série completa de BzH na FC, identificada utilizando o fragmento *m/z* 191 na fração aromática (TIAN et al., 2013). A presença desse íon na fração aromática confirma a detecção de composto com esqueleto do tipo benzo-hopano, entretanto, outros íons também são utilizados para confirmação dessas estruturas, tais como *m/z* 225 e 239, característicos de estruturas contendo um anel de benzeno formado da cadeia lateral em C_{20} (LIAO et al., 2015). A alta abundância de benzo-hopanos indica paleoambiente, contendo evaporitos ou carbonatos (HEFTER; NAAFS; ZHANG, 2017; LIAO et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2012; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005; TIAN et al., 2013).

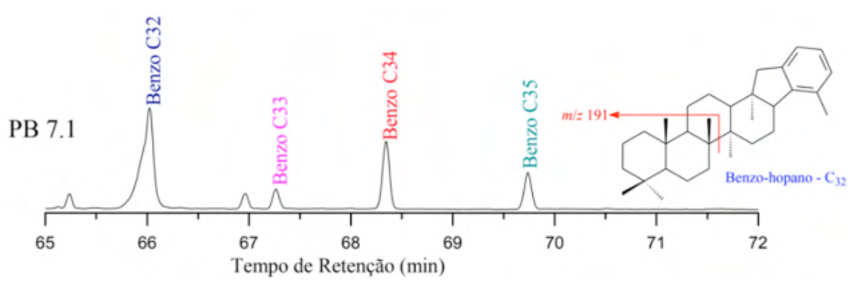


Figura 4. RIC m/z 191 da fração aromática de hidrocarbonetos insaturados das amostras da Formação Codó-Bacia do Parnaíba.

3.2 Esteranos Monoaromáticos

As análises das amostras da FC permitiram a detecção de esteranos monoaromáticos (Figura 5) identificados por meio da presença de um pico base *m/z* 253 no espectro de massas e comparações relativas ao tempo de retenção (DE LIMA et al., 2010; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Os esteranos monoaromáticos são considerados produtos diagenéticos dos esteranos regulares e sua detecção pode ser considerada conflitant com uma MO imatura. No entanto, a presença de muitos esterenos $\Delta^{8(14)}$ nas amostras da

Formação Codó (SOUSA et al., 2019) oferece a alternativa de uma aromatização química que leva aos esteranos monoaromáticos no anel C detectados.

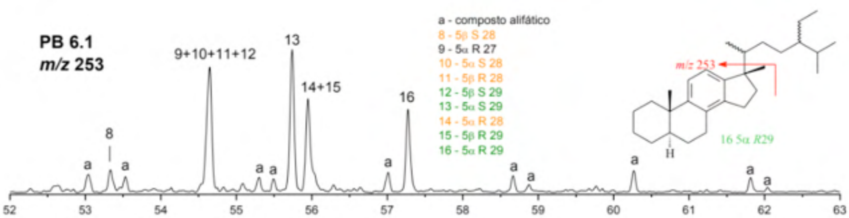


Figura 5. RIC do *m/z* 253 da amostra PB 6.1, mostrando os esteranos monoaromáticos, respectivamente.

3.3 Carotenoides aromáticos

O cromatograma RIC *m/z* 133 e 134 são frequentemente usados para determinar a distribuição de carotenoides aromáticos e seus derivados diagenéticos. O isorenieratano (I) foi identificado nas amostras da Formação Codó, sendo encontrado em maior abundância na amostra PB-7.3 (Figuras 5). O clorobactano (C) e okenano (O) também foram identificados nas amostras, a presença desses derivados carotenoides pode evidenciar, ao menos em um dado período, que condições euxínicas alcançaram a zona fótica do ambiente desposicional (LUO et al., 2019; SEPÚLVEDA et al., 2009).

A presença de okenano nas amostras da FC também pode implicar um ambiente anóxico pouco profundo com concentração severa de H_2S na zona fótica (BROCKS; SCHAEFFER, 2008; CONNOCK; NGUYEN; PHILP, 2018; GUERRERO et al., 1985). Por sua vez a presença do isorenieratano pode sugerir a mínima incursão de sulfeto de hidrogênio na zona fótica. Pode-se sugerir que nas amostras da formação Codó, a presença do isorenieratano pode estar associado a ambiente deposicional euxínico. O renieratano (R) (Figura 6) também foi identificado nas amostras da Formação Codó. Geralmente, esse composto elui simultaneamente com isorenieratano, isso é muito recorrente devido às condições cromatográficas. Também foi identificado no cromatograma RIC *m/z* 134 um sinal referente a um carotenoide C_{40} com íon molecular $M^{+\cdot}$ 552 correspondente a fórmula estrutural $C_{40}H_{72}$ sendo equivalente ao dos compostos *β*-isorenieratano (*β*-I) e *β*-renierapurpurano (*β*-Rn), derivados dos *β*-isorenierateno e *β*-renierapurpurina, respectivamente (Figura 6). BEHRENS *et al.*, (2000) BROCKS e SCHAEFFER, (2008) e SCHAEFFER, *et al.*, (1997) relatam que a *β*-renierapurpurina (Figura 6) pode estar associada à presença da okenona, já que existem evidências de que seu precursor seja sintetizados por sulfobactérias roxas (*Chromaticeae*), assim acontece com *β*-isorenierateno (BROCKS et al., 2005). A presença *β*-I e *β*-Rn confirmados pela presença do íon molecular e pico base, junto com outras moléculas de mesma origem indicam a contribuição de bactérias *Chromaticeae* e

Chlorobiaceae, confirmando as condições anóxicas

Foram identificados carotenoides C_{40} com um anel aromático adicional (Figura 6), que são resultado da ciclização e expulsão ou dessulfuração do isorenierateno (ou de outro diaril isoprenoide trissubstituído insaturado) durante a diagênese e a catagênese (CLIFFORD; CLAYTON; SINNINGHE DAMSTÉ, 1998; KOOPMANS et al., 1996a; SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995).

Nas amostras da Formação Codó, foram identificados aril isoprenoides de C_{16} - C_{29}, com padrão de substituição do Isorenieratano (Figura 6), tornando-se uma outra ferramenta de auxílio para indicar a condições euxínicas na zona fótica. Os AIR encontram-se em abundância muito baixa em relação aos carotenoides C_{40}, o que confirma a baixa maturação das amostras já discutidas em seções anteriores. Isso geralmente acontece porque nos estágios iniciais da geração de petróleo, esses compostos sofrem um aumento na concentração e após esse processo decresce rapidamente (HARTGERS et al., 1994; KOOPMANS et al., 1996b; REQUEJO et al., 1992). Alguns trabalhos como FRENCH *et al.*, (2015) e HADDAD *et al.*, (2018) argumentam que os carotenoides C40 são preservados intactos até que MO alcance a janela de geração de petróleo.

A degradação térmica do β-Caroteno e outros carotenoides C40 pode resultar na expulsão de tolueno ou xileno a partir da cadeia poliênica. Geralmente, o C33 é o mais abundante em extratos de rochas e óleo, por conta do maior número de possibilidades da eliminação de tolueno a partir da cadeia carotenoide e o estado de transição que explica essa facilidade de eliminação do tolueno durante o processo, em comparação com xileno (SOUSA JÚNIOR et al., 2013). Nas amostras da Formação Codó, foi possível observar a presença dos compostos $C_{32}H_{50}$ e $C_{33}H_{52}$ (Figura 6), sendo o C_{33} mais abundante.

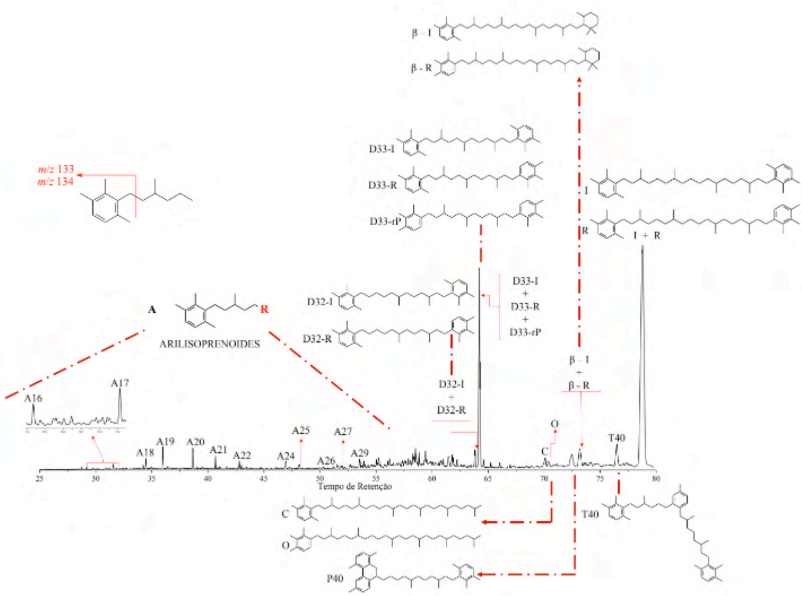


Figura 6. Cromatograma de massas do somatório dos fragmentos *m/z* 133 + 134 para a amostra PB 7.3.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A grande extensão da Formação Codó, associada à ocorrência de múltiplas incursões e regressões marinhas ocorridas no Aptiano, criam diversas variações paleoambientais, favorecendo grande variedade de organismos que vivem nesta área, o que tem gerado muitas discussões com relação à origem, ao ambiente deposicional predominante. A distribuição de HCA e o cálculo de alguns parâmetros moleculares sugeriram que as amostras apresentaram baixa evolução térmica e contribuição de MO lacustre, corroborando com estudos anteriores com fração saturada e dados geoquímicos. A identificação de carotenoides aromáticos e derivados, são indicativos de um paleoambiente deposicional anóxico sob condições euxínicas.

REFERÊNCIAS

ARAI, M. Paleogeografia do Atlântico Sul no Aptiano: um novo modelo a partir de dados micropaleontológicos recentes. **Boletim de Geociencias da Petrobras**, v. 17, n. 2, p. 331–351, 2009.

ARMSTROFF, A.; WILKES, H.; SCHWARZBAUER, J.; LITTKE, R.; HORSFIELD, B. The potential role of redox reactions for the distribution of alkyl naphthalenes and their oxygenated analogues in terrestrial organic matter of Late Palaeozoic age. **Organic Geochemistry**, v. 38, n. 10, p. 1692–1714, 2007.

BEHRENS, A.; SCHAEFFER, P.; BERNASCONI, S.; ALBRECHT, P. Mono- and bicyclic squalene derivatives as potential proxies for anaerobic photosynthesis in lacustrine sulfur-rich sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n. 19, p. 3327–3336, 2000.

BROCKS, J. J.; LOVE, G. D.; SUMMONS, R. E.; KNOLL, A. H.; LOGAN, G. A.; BOWDEN, S. A. Biomarker evidence for green and purple sulphur bacteria in a stratified Palaeoproterozoic sea. **Nature**, v. 437, n. 7060, p. 866–870, 2005.

BROCKS, J. J.; SCHAEFFER, P. Okenane, a biomarker for purple sulfur bacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1640 Ma Barney Creek Formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 5, p. 1396–1414, 2008.

BUDZINSKI1, H.; GARRIGUES, P.; CONNAN, J.; DEVILLERS, J.; DOMINE, D.; RADKE, M.; OUDINS, J. L. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 10, p. 2043–2056, 1995.

CLIFFORD, D. J.; CLAYTON, J. L.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. 2,3,6-/3,4,5-Trimethyl substituted diaryl carotenoid derivatives (Chlorobiaceae) in petroleums of the Belarussian Pripyat River Basin. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 5-7–7 pt 2, p. 1253–1267, 1998.

CONNOCK, G. T.; NGUYEN, T. X.; PHILP, R. P. The development and extent of photic-zone euxinia concomitant with Woodford Shale deposition. **AAPG Bulletin**, v. 102, n. 6, p. 959–986, 2018.

DAHL, B.; SPEERS, G. C. Geochemical characterization of a tar mat in the Oseberg Field Norwegian Sector, North Sea. **Organic Geochemistry**, v. 10, p. 547–558, 1986.

DE LIMA, S. G.; STEFFEN, R. A.; REIS, F. de A. M.; KOIKE, L.; SANTOS NETO, E. V.; CERQUEIRA, J. R.; LOPES, J. A. D. Propyl ergostanoic acids: Possible new indicator for oil biodegradation. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 4, p. 325–339, 2010.

DE SOUSA, A. A. C.; SOUSA, E. S.; ROCHA, M. S.; SOUSA JUNIOR, G. R.; DE SOUZA, I. V. A. F.; BRITO, A. S.; SOUZA, A. A.; LOPES, J. A. D.; NOGUEIRA, A. C. R.; DE LIMA, S. G. Aliphatic and aromatic biomarkers of the Devonian source rocks from the Western Parnaíba Basin Brazil: Pimenteiras Formation. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 99, n. February, p. 102493, 2020.

FRENCH, K. L.; HALLMANN, C.; HOPE, J. M.; SCHOON, P. L.; ZUMBERGE, J. A.; HOSHINO, Y.; PETERS, C. A.; GEORGE, S. C.; LOVE, G. D.; BROCKS, J. J.; BUICK, R.; SUMMONS, R. E. Reappraisal of hydrocarbon biomarkers in Archean rocks. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 19, p. 5915–5920, 2015.

GONÇALVES, D. F.; ROSSETTI, D. D. F.; TRUCKENBRODT, W.; MENDES, A. C. Argilominerais da Formação Codó (Aptiano Superior), Bacia de Grajaú, nordeste do Brasil. **Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis**, v. 13, n. 1, p. 59–75, 2006.

GUERRERO, A. R.; MONTESINOS, E.; ESTEVE, I.; MAS, J.; GEMERDEN, H. Van; HOFMAN, A. G.; BAKKER, J. F. Phototrophic Sulfur Bacteria in Two Spanish Lakes : Vertical Distribution and Limiting Factors Published by : American Society of Limnology and Oceanography Stable. **Limnology**, v. 30, n. 5, p. 919–931, 1985.

HADDAD, E. E.; BOYER, D. L.; DROSER, M. L.; LEE, B. K.; LYONS, T. W.; LOVE, G. D. Ichnofabrics and chemostratigraphy argue against persistent anoxia during the Upper Kellwasser Event in New York State. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 490, n. October 2017, p. 178–190, 2018.

HARTGERS, W. A.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; REQUEJO, A. G.; ALLAN, J.; HAYES, J. M.; LING, Y.; XIE, T. M.; PRIMACK, J.; DE LEEUW, J. W. A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diagenetic fate of diaromatic carotenoids. **Organic Geochemistry**, v. 22, n. 3–5, p. 703–725, 1994.

HECKMANN, J. R.; LANDAU, L.; GONÇALVES, F. T. T.; PEREIRA, R.; AZEVEDO, D. de A. Avaliação geoquímica de óleos brasileiros com ênfase nos hidrocarbonetos aromáticos. **Quimica Nova**, v. 31, n. 8, p. 2174–2183, 2008.

HEFTER, J.; NAAFS, B. D. A.; ZHANG, S. Tracing the source of ancient reworked organic matter delivered to the North Atlantic Ocean during Heinrich Events. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 205, p. 211–225, 2017.

HUANG, H.; BOWLER, B. F. J.; OLDENBURG, T. B. P.; LARTER, S. R. The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoired oils from the Liaohe basin, NE China. **Organic Geochemistry**, v. 35, n. 11- 12 SPEC. ISS., p. 1619–1634, 2004.

HUGHES, W. B.; HOLBA, A. G.; DZOU, L. I. P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 17, p. 3581–3598, 1995.

HUSSLER, G.; ALBRECHT, P.; OURISSON, G.; CESARIO, M.; GUILHEM, J.; PASCARD, C. Benzohopanes, a novel family of hexacyclic geomarkers in sediments and petroleums. **Tetrahedron Letters**, v. 25, n. 11, p. 1179–1182, 1984.

HUSSLER, G.; CONNAN, J.; ALBRECHT, P. Novel families of tetra- and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils. **Organic Geochemistry**, v. 6, n. C, p. 39–49, 1984.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. **Introduction to Organic Geochemistry**. 2. ed. Australia: Blackwell Publishing, 2005. 405 p.

KOOPMANS, M. P.; KÖSTER, J.; VAN KAAM-PETERS, H. M. E.; KENIG, F.; SCHOUTEN, S.; HARTGERS, W. A.; DE LEEUW, J. W.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 22, p. 4467–4496, 1996a.

KOOPMANS, M. P.; SCHOUTEN, S.; KOHNEN, M. E. L.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. Restricted utility of aryl isoprenoids as indicators for photic zone anoxia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 23, p. 4873–4876, 1996b.

LIAO, J.; LU, H.; SHENG, G.; PENG, P.; HSU, C. S. Monoaromatic, diaromatic, triaromatic, and tetraaromatic hopanes in kukersite shale and their stable carbon isotopic composition. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 6, p. 3573–3583, 2015.

LUO, G.; YANG, H.; ALGEO, T. J.; HALLMANN, C.; XIE, S. Lipid biomarkers for the reconstruction of deep-time environmental conditions. **Earth-Science Reviews**, v. 189, p. 99–124, 2019.

MILANI, E. J.; BRANDÃO, J. A. S. L.; ZALÁN, P. V.; GAMBOA, L. A. P. Petróleo na margem continental Brasileira: Geologia, exploração, resultados e perspectivas. **Revista Brasileira de Geofisic** , v. 18, n. 3, p. 351–396, 2000.

NABBEFELD, B.; GRICE, K.; SCHIMMELMANN, A.; SUMMONS, R. E.; TROITZSCH, U.; TWITCHETT, R. J. A comparison of thermal maturity parameters between freely extracted hydrocarbons (Bitumen I) and a second extract (Bitumen II) from within the kerogen matrix of Permian and Triassic sedimentary rocks. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 2, p. 78–87, 2010.

OLIVEIRA, C. R.; OLIVEIRA, C. J. F.; FERREIRA, A. A.; AZEVEDO, D. A.; AQUINO NETO, F. R. Characterization of aromatic steroids and hopanoids in marine and lacustrine crude oils using comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GCxGC-TOFMS). **Organic Geochemistry**, v. 53, p. 131–136, 2012.

PALMER, S. Effect of Water Washing on C15+ Hydrocarbon Fraction of Crude Oils from Northwest Palawan, Philippines. **AAPG Bulletin**, v. 68, n. 2, p. 137–149, 1984.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History.** 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

RADKE, M.; WELTE, D. H.; WILLSCH, H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. **Organic Geochemistry**, v. 10, n. 1–3, p. 51–63, 1986.

REIS, D. E. S.; CAPUTO, M. V. Potencial Industrial E Energético Do Folhelho Pirobetuminoso Fomação Codo, Bacia Do Parnaíba. **4º PDPETRO, Campinas, SP**, p. 1–10, 2007.

REQUEJO, A. G.; ALLAN, J.; CREANEY, S.; GRAY, N. R.; COLE, K. S. Aryl isoprenoids and diaromatic carotenoids in Paleozoic source rocks and oils from the Western Canada and Williston Basins. **Organic Geochemistry**, v. 19, n. 1–3, p. 245–264, 1992.

SCHAEFFER, P.; ADAM, P.; TRENDEL, J. M.; ALBRECHT, P.; CONNAN, J. A novel series of benzohopanes widespread in sediments. **Organic Geochemistry**, v. 23, n. 1, p. 87–89, 1995.

SCHAEFFER, P.; ADAM, P.; WEHRUNG, P.; ALBRECHT, P. Novel aromatic carotenoid derivatives from sulfur photosynthetic bacteria in sediments. **Tetrahedron Letters**, v. 38, n. 48, p. 8413–8416, 1997.

SEPÚLVEDA, J.; WENDLER, J.; LEIDER, A.; KUSS, H. J.; SUMMONS, R. E.; HINRICHS, K. U. Molecular isotopic evidence of environmental and ecological changes across the Cenomanian-Turonian boundary in the Levant Platform of central Jordan. **Organic Geochemistry**, v. 40, n. 5, p. 553–568, 2009.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; KOSTER, J.; BAAS, M.; KOOPMANS, M. P.; KAAM-PETERS, H. M. E. van; GEENEVASEN, J. A. J.; KRUK, C. Cyclisation and Aromatisation of Carotenoids during Sediment Diagenesis. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 187–188, 1995.

SOUSA, E. da S.; JÚNIOR, G. R. S.; SILVA, A. F.; DE A. M. REIS, F.; DE SOUSA, A. A. C.; CIOCCARI, G. M.; CAPILLA, R.; DE SOUZA, I. V. A. F.; IMAMURA, P. M.; RODRIGUES, R.; LOPES, J. A. D.; DE LIMA, S. G. Biomarkers in Cretaceous sedimentary rocks from the Codó Formation - Parnaíba Basin: Paleoenvironmental assessment. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 92, n. March, p. 265–281, 2019.

SOUSA JÚNIOR, G. R.; SANTOS, A. L. S.; DE LIMA, S. G.; LOPES, J. A. D.; REIS, F. A. M.; SANTOS NETO, E. V.; CHANG, H. K. Evidence for euphotic zone anoxia during the deposition of Aptian source rocks based on aryl isoprenoids in petroleum, Sergipe-Alagoas Basin, northeastern Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 63, p. 94–104, 2013.

SOUZA, M. DA G. R. DE. **Contribuição ao estudo de óleos da Bacia Potiguar: estudo de biomarcadores aromáticos**. 2012. [s.l.]. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2012.

STOJANOVIĆ, K.; JOVANČIĆEVIĆ, B.; VITOROVI, D.; PEVNEVA, G. S.; GOLOVKO, J. A.; GOLOVKO, A. K. New maturation parameters based on naphthalene and phenanthrene isomerization and dealkylation processes aimed at improved classification of crude oils (Southeastern Pannonian Basin, Serbia). **Geochemistry International**, v. 45, n. 8, p. 781–797, 2007.

TIAN, H.; CHENG, P.; ZHOU, Q.; XIAO, X.; WILKINS, R. W. T. Abnormal elevations of C342α-methylhopane and C342α-methylbenzohopane in a Lower Triassic mudstone sample, NW Sichuan Basin. **Organic Geochemistry**, v. 63, p. 139–144, 2013.

WILLIAMS, J. A.; BJORØY, M.; DOLCATER, D. L.; WINTERS, J. C. Biodegradation in South Texas Eocene oils - Effects on aromatics and biomarkers. **Organic Geochemistry**, v. 10, n. 1–3, p. 451–461, 1986.

ZHANG, S.; HUANG, H.; SU, J.; LIU, M.; WANG, X.; HU, J. Geochemistry of Paleozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China: Part 5. Effect of maturation, TSR and mixing on the occurrence and distribution of alkyldibenzothiophenes. **Organic Geochemistry**, v. 86, p. 5–18, 2015.

CAPÍTULO 12

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA SEPARAÇÃO DE COMPONENTES DE PETRÓLEOS BRASILEIROS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL

Data de aceite: 01/01/2022

Georgiana Feitosa da Cruz
Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)
Macaé, Rio de Janeiro, Brasil
https://orcid.org/0000-0003-2116-2837

Jhonny Costa Carvalho
Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)
Macaé, Rio de Janeiro, Brasil

Lívia Carvalho Santos
Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)
Vitória, Espírito Santo, Brasil
https://orcid.org/0000-0002-5400-1610

Laercio Lopes Martins
Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo (LENEP), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF)
Macaé, Rio de Janeiro, Brasil
https://orcid.org/0000-0001-6216-990X

RESUMO: A cromatografia líquida é um método de separação considerado clássico e mais comumente utilizado para fracionar os componentes do petróleo em Saturados, Aromáticos e Resinas (SAR), após prévia precipitação de asfaltenos (A). A determinação eficiente do teor de componentes presentes na fração de saturados e aromáticos, assim como o conhecimento das classes de biomarcadores presentes nessas frações é imprescindível para o sucesso das aplicações relacionadas à área de Geoquímica Orgânica. Adicionalmente determinar o teor de asfaltenos pode ser útil, por exemplo, para auxiliar na previsão do potencial de precipitação de asfaltenos durante a produção do óleo. No entanto, mesmo sendo uma técnica simples, a quantidade de amostra, de adsorvente e o volume de eluente utilizados podem interferir na adequada separação desses componentes e, consequentemente, na determinação do teor de SAR. Neste sentido, o planejamento fatorial pode ser empregado para se obter as melhores condições operacionais para cromatografia líquida clássica, realizando-se um número menor de experimentos quando comparado com o processo univariado de otimização. O planejamento fatorial de experimentos determina quais são os fatores que têm efeitos relevantes na resposta e, também, como o efeito de um fator varia com os níveis dos outros, permitindo medir as interações entre diferentes fatores. Baseado nisto, o objetivo deste trabalho foi otimizar as condições experimentais para separar os componentes do petróleo utilizando cromatografia líquida clássica com o intuito de diminuir a quantidade de solvente de eluição, o tempo de análise e, ainda, aumentar a porcentagem de recuperação desses compostos. Foram escolhidos nove óleos provenientes de bacias sedimentares brasileiras, de °API variando de 42,8 a 13,9. Utilizou-se planejamento fatorial 2^2 com ponto central, com níveis de sílica de 1 e 2 g, níveis de eluentes de 7 e 13 mL e colunas de vidro de aproximadamente 29 cm de comprimento. Os resultados obtidos a partir

do planejamento fatorial com ponto central mostrou que os parâmetros massa de sílica e volume de eluente (n-hexano) influenciam significativamente na recuperação dos compostos saturados da maioria dos óleos em estudo, independentemente do °API.
PALAVRAS-CHAVE: Petróleo; Fracionamento de óleo; Planejamento fatorial; Cromatografi líquida; Análise SARA.

OPTIMIZATION OF EXPERIMENTAL CONDITIONS FOR BRAZILIAN OIL COMPONENTS SEPARATION BY LIQUID CHROMATOGRAPHY USING FACTORIAL DESIGN

ABSTRACT: Liquid chromatography is a classic separation method and most commonly used to fractionate petroleum components into Saturated, Aromatic and Resins (SAR), after previous precipitation of asphaltenes (A). Efficient determination of the content of components presents in the saturated and aromatic fractions, as well as the knowledge of the biomarkers classes present in these fractions is essential for the success of applications related to the Organic Geochemistry area. Additionally, determining the asphaltenes content can be useful, for example, to assist predicting the potential to precipitate asphaltenes during oil production. However, even though it is a simple technique, the sample quantity, the amount of adsorbent and, the eluent volume used can interfere with the proper separation of these components and, consequently, with the determination of the SAR content. In this sense, factorial experiment can be used to obtain the best operational conditions for classical liquid chromatography, carrying out a smaller number of experiments when compared to the univariate optimization process. The factorial design of experiments determines which factors have relevant effects on the response and also how the effect of one factor varies with the levels of the others, allowing to measure the interactions between different factors. Based on this, the objective of this work was to optimize the experimental conditions to separate the petroleum components using classical liquid chromatography in order to reduce the eluent quantity, the analysis time and, still, increase the recovery percentage of these compounds. Nine oils from Brazilian sedimentary basins with °API ranging from 42.8 to 13.9 were chosen. A 2^2 factorial design with a central point was used, with silica levels of 1 and 2 g, eluent levels of 7 and 13 mL, using a glass columns of approximately 29 cm of length. The results obtained from the central point factorial design showed that the silica mass and solvent volume (n-hexane) parameters significantly influence the saturated compounds recovery from most oils of this study, regardless of the °API.
KEYWORDS: Petroleum; Oil fractionation; Factorial design; Liquid Chromatography; SARA analysis.

1 | INTRODUÇÃO

A descoberta de uma acumulação de óleo ou gás levanta inúmeras questões relacionadas a viabilidade econômica. Os operadores procuram saber, por exemplo, sobre a extensão do reservatório, os tipos de fluidos que serão produzidos, as taxas de produção esperada, assim como por quanto tempo o reservatório permanecerá produzindo. Dentro dessas questões, a análise do fluido é uma parte crítica deste processo visto que a partir

do resultado desta análise os engenheiros podem determinar, por exemplo, a arquitetura do reservatório e decidir se será uma acumulação de óleo ou gás (BETANCOURT et al., 2007). Quando se confirma a acumulação, passa-se a outras etapas importantes para caracterizar físico-quimicamente o tipo de amostra presente nesta acumulação. A chamada análise SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) é uma das formas utilizadas para esta caracterização (FAN et al., 2002).

O petróleo bruto inalterado contém carbono (~ 80 - 87%), hidrogênio (~ 12 - 15%), enxofre (~ 0,1-5%), oxigênio (0,1-4,5%) e nitrogênio (0,1 - 1,5%). Grande parte do nitrogênio, enxofre e oxigênio estão associados às resinas e asfaltenos e são frequentemente denominados compostos NSO. Outros elementos presentes no petróleo incluem vários metais, em particular níquel e vanádio, que geralmente estão presentes apenas em quantidades traço. A composição do petróleo bruto contém em média 57% de hidrocarbonetos saturados (S), 29% de hidrocarbonetos aromáticos (A) e 14% de resinas (R) e asfaltenos (A) (KILLOPS & KILLOPS, 2005). No entanto, esta composição média pode variar significativamente devido, por exemplo, à origem da matéria orgânica, à história térmica e às alterações secundárias, tais como a biodegradação e a solubilização em água (BLANC e CONNAN, 1992; BLANC e CONNAN, 1994; LARTER et al., 2000).

O petróleo contém também vários componentes preservados, designados biomarcadores, os quais possuem origem biológica variada (plânctons, bactérias e vegetais superiores) e que sofreram transformações térmicas, químicas e biológicas durante o soterramento da matéria orgânica. No entanto, mantiveram sua estrutura carbônica básica preservada, possibilitando sua identificação e correlação com a matéria orgânica de origem (TISSOT e WELTE, 1978; MELLO e MAXWELL, 1990; PHILP, 1985; PETERS e MOLDOWAN, 1993). Esses biomarcadores podem estar presentes, por exemplo, nas frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos, tais como os esteranos normais e hopanos e os esteróides aromáticos, porém geralmente representam menos de 1% em peso de óleos brutos inalterados (KILLOPS e KILLOPS, 2005).

A análise composicional confiável das frações do petróleo é muito importante porque fornece informações das características deste que afetam desde a exploração de petróleo até a produção, transporte e refino (BISSADA et al., 2016). Por exemplo, na análise do sistema petrolífero, em correlações do óleo com a rocha geradora, na previsão de reservatórios com potencial para precipitar asfaltenos, na resolução de problemas ambientais, dentre outros (ASHOORI et al., 2016). Assim, para obter adequadamente estas informações, efetua-se a separação dos componentes SARA para determinar a concentração relativa de cada grupo químico e obter frações de alta pureza para posteriores análises por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) e análise isotópica, por exemplo (BISSADA et al., 2016).

Vários procedimentos para identificar e medir as frações SARA têm sido desenvolvidos, incluindo cromatografia líquida clássica (CLC) (ASTM D2007), cromatografi

em camada delgada por detecção por ionização em chama (TLC-FID) (KARLSEN e LARTER, 1991; JIANG et al., 2008), cromatografia de alta performance (HPLC) (ROBBINS, 1998; FAN e BUCKLEY, 2002), determinador de asfalteno automatizado acoplado com separação de saturados, aromáticos e resinas (SAR-AD) e cromatografia líquida de alta performance multidimensional automatizada (AMD-HPLC) (BISSADA *et al.*, 2016).

O método tradicional CLC (**Figura 1**), apesar de consumir maior quantidade de tempo do operador, bem como gastos com solventes e adsorventes (COLLINS et al., 2006), ainda é bastante utilizado devido a facilidade laboratorial e/ou quando não se dispõe de recursos para aquisição dos instrumentos automatizados. Este é amplamente utilizado como etapa preliminar para algumas análises instrumentais, como a CG-EM, especialmente quando não se dispõe de outros métodos de separação.

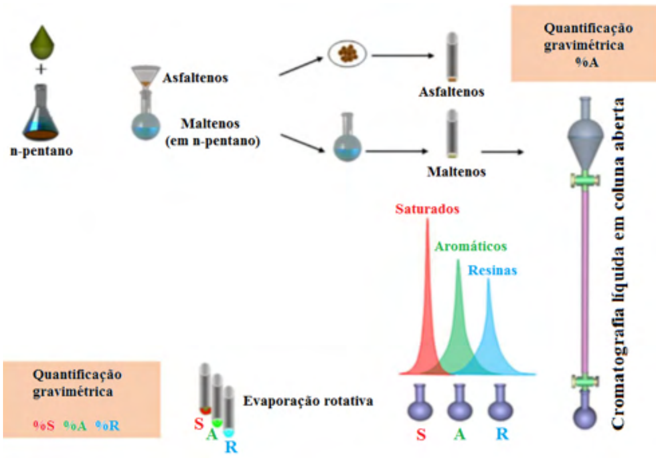


Figura 1. Representação esquemática do processo de separação SARA tradicional (Modificado de BISSADA et al., 2016).

Assim, aliada a necessidade da indústria, faz-se necessário a busca por processos que otimizem a utilização dos materiais usados na caracterização do petróleo, tais como solventes orgânicos e adsorventes. Uma ferramenta capaz de determinar melhores condições experimentais com consequente diminuição da quantidade de solvente utilizado é o planejamento fatorial (BRASIL, 2017). Dada a importância desta etapa para análises posteriores, uma vez que a separação das frações do petróleo pode ser influenciada pelas quantidades de adsorvente e de solvente utilizados, este trabalho tem como objetivo determinar, a partir de planejamento fatorial com ponto central, melhores condições experimentais para a obtenção da fração de saturados de petróleos brasileiros provenientes das bacias de Santos, Campos, Espírito Santo e Solimões.

1.1 Contexto geológico: Bacias de Santos, Campos, Espírito Santo e Solimões

A Bacia de Santos (**Figura 2**) é a maior bacia sedimentar brasileira em exploração no mar, e sua grande área de interesse é o pré-sal, com grandes reservas de hidrocarbonetos. A Bacia de Santos é composta pelos estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Santa Catarina e Paraná, com uma área de mais de 350 km² (PETROBRAS, 2017). Sua principal fonte de matéria orgânica é o tipo I, que foi acomodada na Formação Guaratiba onde se localiza a rocha geradora. Os óleos se caracterizam por apresentar altos teores de hidrocarbonetos saturados e relativa abundância de *n*-alcanos de elevado peso molecular (CHANG et al., 2008).

A Bacia de Campos localiza-se entre o litoral norte do Estado do Rio de Janeiro e o sul do Estado do Espírito Santo (**Figura 2**), sendo limitada pelo Arco de Vitória e pelo Arco de Cabo Frio. Possui uma área aproximada de 100.000 km^2, com mais de 1.600 poços perfurados ao longo da exploração petrolífera (WINTER et al., 2007). Segundo Lopes (2004), todas as acumulações desta Bacia foram geradas pelos folhelhos negros lacustres da Formação Lagoa Feia. No entanto, mesmo possuindo uma origem comum, os óleos desta bacia apresentam diferentes níveis de maturação e biodegradação (GUARDADO et al., 1989; FERREIRA, 1993).

A Bacia do Espírito Santo está situada no Estado do Espírito Santo, sendo delimitada a sul com a Bacia de Campos, através do Alto de Vitória, e a norte com a Bacia de Mucuri (**Figura 2**). Possui uma área explorável de aproximadamente 41500 km^2, dos quais 3.000 km^2 referem-se à bacia terrestre, considerando a fronteira leste coincidente com o limite crosta continental/oceânica. A existência do Banco de Abrolhos, a leste, atribui à bacia uma fisiografi particular, evidenciada por um alargamento da plataforma continental, que de uma média de 40 km de largura a sul alcança cerca de 240 km na porção centro-norte (FRANÇA et al., 2007). Esta bacia tem como característica a diversidade, sua produção corre em terra e também no mar onde se localiza seus óleos mais leves em relação a produção *onshore.* Sua produção em águas rasas teve início no ano de 1978, com o campo de Cação. Pela sua grande diversidade, tornou-se um grande laboratório a céu aberto, sendo pioneiro em usos de novas tecnologias para a produção brasileira (PETROBRAS, 2017).

A Bacia paleozóica do Solimões subdivide-se em sub-bacia do Jandiatuba, a oeste, e a sub-bacia do Juruá, a leste, separadas pelo Arco de Carauari e totalizando uma área de aproximadamente 440.000 km^2, totalmente compreendida no Estado do Amazonas (**Figura 2**) (FILHO et al., 2007). Nesta bacia se encontra óleos de alto valor econômico com grau API 41 e também a maior jazida de hidrocarbonetos em fase gasosa do país (PETROBRAS, 2017).



Figura 2. Mapa com a localização das bacias sedimentares brasileiras marítimas e terrestres. As bacias sedimentares em verde são as produtoras, sendo as destacadas com o asterisco aquelas em os óleos usados no presente trabalho são provenientes (PETROBRAS, 2021).

2 | METODOLOGIA

2.1 Amostras

As amostras de petróleo selecionadas para o presente estudo são provenientes de quatro bacias sedimentares brasileiras: Bacia de campos (6 óleos), Bacia do Espírito Santo (1 óleo), Bacia do Solimões (1 óleo) e Bacia de Santos (1 óleo), totalizando 9 amostras de óleos. A nomeação das amostras foi realizada levando-se em consideração sua bacia de origem, como apresentado na **Tabela 1**.

Amostra	Localização
ST-01	Bacia de Santos
CP-01, CP-02, CP-03, CP-04, CP-05 e CP-06	Bacia de Campos
ES-01	Bacia do Espírito Santo
SL-01	Bacia do Solimões

Tabela 1: Códigos das amostras de acordo com sua localização.

2.2 Obtenção das frações maltênicas e asfaltênicas

As frações matênicas e asfaltênicas foram obtidas do óleo cru através da precipitação

de asfaltenos com n-hexano seguido por filtração a partir da metodologia adaptada da literatura (MARTINS et al, 2014). Adicionou-se 120 mL de n-hexano (grau cromatográfico Sigma-Aldrich) a 4,0 g de óleo, respeitando uma proporção de 30:1.

A mistura foi agitada por aproximadamente 40 s seguindo para o banho em ultrassom por 10 minutos. Após a precipitação a mistura malteno/asfalteno foi passada por um filtro Whatmam nº 40. O precipitado (no filtro) foi lavado com 12,5 mL de n-hexano. Esse procedimento foi realizado por 4 vezes consecutivas utilizando-se um total de 50 mL de solvente, com intuito remover impurezas como resinas e possíveis compostos adsorvidos. O malteno foi coletado com o auxílio de um béquer. Após o processo de precipitação, evaporou-se o solvente presente nas frações coletadas (malteno), pesou-se as amostras e guardou-as em seus devidos recipientes: o malteno em vidro âmbar e o asfalteno em papel laminado.

2.3 Determinação do grau API

As medidas de densidade relativa de todo os óleos foram realizadas em Densímetro Digital Portátil Anton Paar DMA 35, de acordo com o método ASTM D 5002-99. As medições foram realizadas em duplicata a partir do óleo cru. Em cada teste, introduziu-se na célula de medição aproximadamente 2 mL de amostra de óleo com o auxílio de uma seringa. Um sensor de temperatura contido no aparelho fez o registro da mesma, que foi utilizado em seu programa interno para devida compensação na obtenção da densidade da amostra em questão. A convenção da densidade absoluta em relativa foi realizada automaticamente pelo aparelho, gerando o resultado final do grau API.

2.4 Análise SARA e Planejamento Fatorial

A composição percentual dos hidrocarbonetos saturados, aromáticos e resinas foi determinada após a etapa de precipitação do asfalteno. Amostras de malteno (aproximadamente 0,01g) foram submetidas à cromatografia líquida em coluna de vidro aberta de diâmetro externo 5/16`` e altura 29 cm e recheada de sílica gel 60 (230-400 *mesh* ASTM) previamente ativada em estufa à temperatura de 100 ºC durante 2 h. O preenchimento da coluna foi feito de forma compacta para que não houvesse caminho preferencial das frações durante a separação.

As frações de hidrocarbonetos saturados (F1), de hidrocarbonetos aromáticos (F2) e a fração de resina(F3), contendo os compostos NSO, foram eluídas em n-hexano (grau cromatográfico) para obtenção da F1, n-hexano: diclorometano (8:2 v/v) para obtenção da F2 e diclorometano:n-hexano (9:1 v/v) para obtenção da F3.

As quantidades do eluente e do adsorvente utilizadas neste trabalho foram obtidas através do Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central (**Tabela 2**). Todos os solventes utilizados foram de grau cromatográfico da Sigma-Aldrich (Brasil). O solvente presente nas frações coletadas foi evaporado e, logo após, as massas obtidas foram registradas em balança (Bel Engineering MARK M214A Classe I).

Experimento	Sílica (g)	Eluente (mL)
1	1,0(-)	13,0(+)
2	1,0(-)	7,0(-)
3	2,0(+)	13,0(+)
4	2,0(+)	7,0(-)
5, 6, 7, 8 e 9	1,5(0)	10,0(0)

Tabela 2: Experimentos (1 a 9), quantidade de sílica (g) e solvente de eluição (mL) utilizados no Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Determinação do grau API

Os valores médios de °API para os nove óleos em estudo variaram de 13,9 a 42,8, e são apresentados na **Figura 3**.

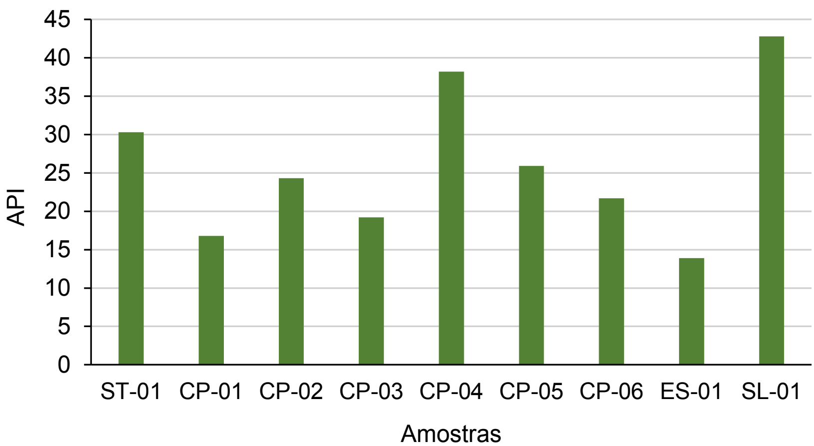


Figura 3. Valores médio do grau API obtido para os óleos avaliados.

Essa análise teve como intuito realizar uma caracterização preliminar das amostras a partir da sua propriedade física densidade (ρ). O óleo com menor valor API encontrado pertence à Bacia do Espírito Santo (amostra ES-01). Visualmente, pode-se perceber que essa amostra apresentava características de um óleo biodegradado, pela sua alta viscosidade e cor escura apresentada, principalmente quando comparada ao óleo ST-01, de °API 42,8, parafínico e de coloração clara. Martins et al. (2019) realizaram uma avaliação geoquímica deste óleo, e constataram que se trata de um óleo asfáltico, porém composto de uma mistura de óleo com níveis de biodegradação distintos.

Com o efeito do craqueamento térmico, os componentes saturados são formados em maiores quantidades, em relação aos aromáticos e os compostos NSO, o que resulta

em diminuição da densidade do óleo, com consequente aumento do °API. Entretanto, esse parâmetro físico do óleo também é afetado por outros fatores, como o fenômeno de solubilização em água meteórica (*waterwashing*), biodegradação, dentre outros (WENGER et al., 2002; PETERS *et al*., 2005).

A ocorrência da biodegradação e a presença de água meteórica podem transformar óleos leves em óleos pesados, uma vez que esta carrega consigo bactérias responsáveis pela alteração do petróleo nos reservatórios. Além disso, propicia o oxigênio e os nutrientes necessários ao metabolismo desses organismos (FERREIRA, 1993; HEAD et al., 2010). A consequente diminuição de hidrocarbonetos saturados (que são utilizados pelos microrganismos como fonte de energia) e o progressivo aumento de compostos sulfurados e da acidez (pela formação de ácidos carboxílicos e fenóis) refletem diretamente no aumento da viscosidade do óleo e seu teor de asfaltenos e na diminuição do seu grau API (WENGER et al., 2002; CRUZ e MARSAIOLI, 2012).

3.2 Teores de Malteno e Asfalteno

A etapa de precipitação de asfaltenos (após a determinação do °API dos óleos) permitiu a separação das amostras de petróleo nas frações maltênica e asfaltênica (**Figura 4**).

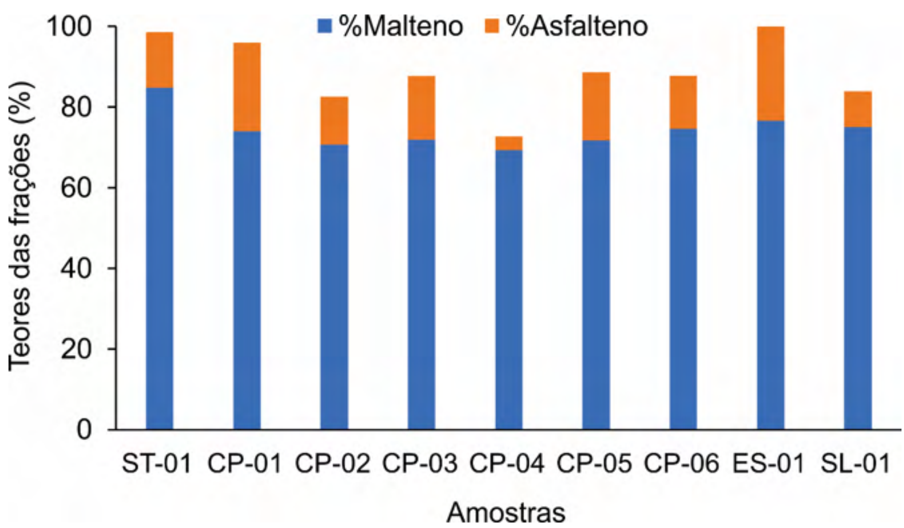


Figura 4. Teores de malteno e asfalteno obtidos para as amostras de óleo.

O teor de asfalteno encontrado para o óleo ES-01 de 28,8% foi o maior dentre os óleos investigados, sendo coerente com o resultado do API (13,9) apresentado na **Figura 3** e com Martins et al., (2019). Observa-se que o óleo CP-04, de API 38,2, apresentou o menor percentual de asfaltenos 3,3%.

Ao comparar os teores de malteno das amostras CP-04 e ES-01 (69,4% e 76,6%, respectivamente) com os valores de API encontrados (38,2 e 13,9, respectivamente), pode-

se perceber que a relação entre densidade do óleo e quantidade de malteno não é direta e proporcional: um maior API não é necessariamente garantia de que o óleo contém maior concentração de n-alcanos (MAROTTA et al., 2014).

Em trabalho recente, Martins et al., (2017) mostrou que o API qualifica melhor óleos leves (com altas concentrações de hidrocarbonetos saturados), os quais tendem a ter maiores valores de API. No entanto, quando se trata de óleos mais biodegradados (com menores proporções de hidrocarbonetos saturados), o grau API não apresenta uma boa correlação com o nível de biodegradação da amostra.

3.3 Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central

O planejamento fatorial 2^2 foi realizado com auxílio de tabelas em Excel obtidas da literatura (TEÓFILO e FERREIRA, 2005) para análise dos efeitos (significativos ou não) para cada fator e nível avaliados. Um exemplo dessa etapa do trabalho é apresentado na **Figura 5**, para o óleo CP-03. À esquerda desta figura encontra-se a coluna “Planejamento”, com “X_1” e “X_2” significando as variáveis “massa de sílica” (g) e “volume de eluente” (mL), respectivamente. Os valores -1 e +1 referem-se aos níveis estudados, neste caso 1,0 g e 2,0 g para a massa de sílica e 7,0 mL e 13,0 mL para o volume do eluente *n*-hexano. A coluna “Respostas (y)” se refere às recuperações de fração de hidrocarbonetos saturados (F1) para cada um dos nove ensaios realizados. Para a amostra CP-03 a recuperação da F1 variou de 36,1% (ensaio 2) a 59,6% (ensaio 3). Percebe-se, pela coluna “Efeitos”, a direita da **Figura 5**, que para esse óleo os dois parâmetros, sílica e *n*-hexano, foram significativos: sendo a sílica com melhor resultado para o menor valor (efeito igual a -5,15) e o *n*-hexano com melhor resultado para maior valor (efeito igual a 18,35).

Planejamento Fatorial Completo 2^2 com Ponto Central

UNICAMP LQTA CNPq FAPESP

Interação de 2ª ordem

Identificação: Data: 23/05/2017

Ensaio	X_1	X_2	Respostas y	Estimadas ŷ
1	-1	-1	43.3	47.6
2	1	-1	36.1	40.4
3	-1	1	59.6	63.9
4	1	1	56.5	60.8
5	0	0	58.3	53.2
6	0	0	58.6	53.2
7	0	0	55.8	53.2
8	0	0	57.5	53.2
9				

	Efeitos			Erro	t (3)	p
SG	*Média*	53.21	±	0.44394	119.9	0
SG	1	-5.15	±	1.25565	4.101	0.03
SG	2	18.35	±	1.25565	14.61	0
	12	2.05	±	1.25565	1.633	0.2

Nível de significância α: 0.05

Erro puro

Parâmetros para a ANOVA	
n° de parâmetros (p)	4
n° total de observações (n)	8
n° de níveis (m)	5
Nível de significância α:	0.05

Análise de Variância - Modelo Linear

FV	SQ	nGL	MQ	Fcalc.	p
Regressão	367.448	3	122.5	3.1559	0.14798
Resíduos	155.241	4	38.81		
F. Ajuste	150.511	1	150.5	95.462 SG	0.00228
Erro Puro	4.73	3	1.577		
Total	522.689	7			
% variação explicada				70.299	
% máx. de variação explicável				99.095	

Figura 5. Imagem ilustrativa da planilha de resultados do Planejamento Fatorial 2² com ponto central fornecida em Teófilo e Ferreira (2005) com inserção dos dados da amostra CP-03

Após avaliação do planejamento fatorial de cada amostra, como feito para o óleo CP-03 (**Figura 5)**, os resultados foram compilados na **Tabela 5**, onde são apresentados, resumidamente, quais parâmetros foram significativos (e em que nível) para cada amostra.

Amostra	API°	Massa de sílica (g)	Volume de eluente (mL)
ST-01	30,3	SG(-)	NS
CP-01	16,8	SG(-)	SG(+)
CP-02	24,3	SG(-)	SG(+)
CP-03	19,2	SG(-)	SG(+)
CP-04	38,2	SG(-)	SG(+)
CP-05	25,9	SG(-)	NS
CP-06	21,7	SG(-)	NS
ES-01	13,9	SG(-)	NS
SL-01	42,8	NS	SG(+)

Tabela 5: Resultados de significância dos fatores massa de sílica e volume do eluente *n*-hexano obtido pelo Planejamento Fatorial com ponto central.

SG(+) = significativo para o maior nível, SG(-) = significativo para o menor nível, NS = não significati

A partir dos resultados, onde os parâmetros se mostraram significativos, verificou-s

que melhores recuperações de massa da fração F1 foram obtidas quando se utilizou menor quantidade de sílica [1,0 g; SG(-) na **Tabela 5**] e maiores volumes de solvente [13,0 mL; SG(+) na **Tabela 5**].

Pode-se observar na **Tabela 5** que para o óleo SL-01 proveniente da Bacia de Solimões a quantidade menor ou maior da fase estacionária não interferiu significativament no resultado. Uma possível explicação para isso é o fato desta amostra ser parafínica e com maior °API entre os óleos. Provavelmente, devido ao maior teor de compostos saturados neste óleo, a perda de F1 por adsorção na superfície da sílica foi insignificante em relação ao teor total de saturados, ou seja, caso haja perdas da fração de saturados na superfície da sílica, estas não são significativas em relação à massa total da fração F1 recuperada, o que justifica o resultado d não significância desse fator para essa amostra

Em relação ao eluente, não houve uma tendência de significância em relação ao API ou teor de saturados para os óleos em questão, ou seja, independente do API (baixo, médio ou alto) observou-se SG(+), exceção para as amostras CP-05, CP-06 e ES-01 que o volume de solvente foi NS (não significativo). Como a amostra ES-01 é a que apresenta maior característica de óleo biodegradado (dentre os parâmetros estudados), pode-se inferir que sua baixa quantidade da fração F1 é bem extraída na cromatografia líquida independentemente de se utilizar 7,0 mL ou 13,0 mL de eluente, o que justifica a não significância desse parâmetro para a amostra em questão

Após selecionar as variáveis que provavelmente interferem no sistema, ou seja, que foram significativas na etapa de triagem (planejamento fatorial), fez-se necessário avaliar a metodologia experimental (TEÓFILO e FERREIRA, 2005). Para isso, as variáveis não significativas foram fixadas e as demais, testadas em novos exp imentos.

Desse modo, a partir dos resultados fornecidos na **Tabela 5**, os óleos foram divididos de acordo com os parâmetros em que foram significativos, em Grupo 1 (significativo apenas para menor quantidade de sílica), Grupo 2 (significativo tanto para menor quantidade de sílica quanto para maior quantidade de eluente) e Grupo 3 (significativo apenas para maior volume de eluente):

Grupo 1

Estão presentes neste grupo os óleos ST-01, CP-05, CP-06 e ES-01 que, pelo planejamento fatorial com ponto central aplicado na primeira etapa de triagem (**Tabela 5**), tiveram indicação para uso de menor quantidade de massa de sílica, e cujo volume não indicou tendência de melhor recuperação para nenhum nível.

Para esses óleos, fixando-se o fator volume de eluente no nível 7,0 mL, poder-se-ia realizar um novo estudo com o intuito de testar menores quantidades de sílica, abaixo de 1,0 g (uma vez que este parâmetro apresentou melhores resultados para níveis menores) e observar as novas recuperações de F1 obtidas. Entretanto, apesar do indicativo no

planejamento fatorial, optou-se por permanecer com a massa de sílica em 1,0 g, uma vez que essa quantidade já é muito baixa e reduzi-la poderia comprometer a cromatografia em coluna, uma vez que a fase estacionária é fundamental na separação cromatográfica

Grupo 2

Pertencem a esse grupo os óleos CP-01, CP-02, CP-03 e CP-04, no qual as melhores condições de recuperação incluem menores valores de sílica simultaneamente com o aumento de quantidade do eluente (**Tabela 5**).

Com o intuito de avaliar se existiam melhores condições para recuperação dos compostos saturados, tanto em relação à quantidade de sílica quanto ao volume de eluente, foi aplicado o Planejamento Composto Central para os óleos deste grupo, a partir da realização de 44 novas colunas cromatográficas, abrangendo os valores dos parâmetros apresentados na **Tabela 6**.

Experimento	Massa de sílica (g)	Volume de eluente (mL)
1	0,70	13,00
2	1,00	13,00
3	0,70	16,00
4	1,00	16,00
5	0,64	14,50
6	1,06	14,50
7	0,85	12,38
8	0,85	16,62
9	0,85	14,50
10	0,85	14,50
11	0,85	14,50

Tabela 6: Novos níveis de massa de sílica e volume do eluente *n*-hexano utilizados na realização do Planejamento Composto Central.

A realização dos novos experimentos descritos na **Tabela 6** teve como propósito a otimização da metodologia. Neste sentido, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores (TEÓFILO e FERREIRA, 2005)

No caso deste trabalho, pretendia-se encontrar, a partir da construção de superfícies de resposta (com os resultados do planejamento composto central), o intervalo de massa de sílica e de volume de eluente que levassem a uma melhor recuperação de compostos saturados (porcentagem da fração F1 na análise SARA).

Para os quatro óleos deste grupo (CP-01, CP-02, CP-03 e CP-04) nenhum fator (quantidade de sílica ou de eluente) foi significativo nos novos níveis avaliados, conforme

exemplificado pelo novo planejamento da amostra CP-01, apresent do na **Figura 6**.

Planejamento Composto Central - Modelo Quadrático Esférico Duas Variáveis

UNICAMP LQTA CNPq FAPESP

Identificação: Data: 23/05/2017

Variáveis	Níveis				
	-1.41421	-1	0	1	1.41421
var01	0.6378685	0.7	0.85	1	1.062132
var02	12.378685	13	14.5	16	16.62132

Opções
Planejamento: Decodificado
Tipo de erro: Erro puro

Planejamento			Respostas	Estimadas
Ensaio	var01	var02	y	ŷ
1	0.7	13	46.32	54.10377
2	1	13	53.40	57.57168
3	0.7	16	54.55	61.04582
4	1	16	58.10	60.98373
5	0.64	14.5	64.65	56.76208
6	1.06	14.5	61.95	59.17036
7	0.85	12.38	61.47	55.2255
8	0.85	16.62	66.97	62.54694
9	0.85	14.5	55.24	52.43337
10	0.85	14.5	49.06	52.43337
11	0.85	14.5	53.00	52.43337

	Coeficientes			Erro	t (2)	*p*
SG	b_0	52.43	±	1.80637	29.0269	0.001185
	b_1	0.851	±	1.10617	0.76973	0.521942
	b_2	2.589	±	1.10617	2.34007	0.144152
	b_{11}	2.766	±	1.31661	2.10118	0.170405
	b_{22}	3.226	±	1.31661	2.45056	0.13388
	b_{12}	-0.882	±	1.56436	0.56413	0.629492

Nível de significância: α 0.05

Parâmetros para a ANOVA	
nº de parâmetros (p)	6
nº total de observações (n)	11
nº de níveis (m)	9
nível de significância (α)	0.05

Análise de Variância - Modelo Quadrático

FV	SQ	nGL	MQ	Fcalc.	*p*
Regressão	141.7	5	28.3448	0.512	0.759658
Resíduos	276.6	5	55.3165		
F. Ajuste	257	3	85.6681	8.752	0.104276
Erro Puro	19.58	2	9.78893		
Total	418.3	10			
% variação explicada				33.880	
% máx. de variação explicável				95.320	

Figura 6. Imagem ilustrativa da planilha de resultados do Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central fornecida em Teófilo e Ferreira (2005) com a inserção dos dados da amostra CP-01

Pode-se observar na **Figura 6**, pela coluna dos coeficientes à direita, que apenas "b_0" se mostrou significativo, e este se refere ao valor populacional da média de todas as respostas obtidas, e não de um fator do experimento, como a massa de sílica (b_1) ou o volume de eluente (b_2). Este mesmo resultado foi encontrado para os demais óleos (CP-02, CP-03 e CP-04), sendo impeditivo para a construção de superfícies de respostas, uma vez que dentre esses novos valores testados, nenhum gerou diferença significativa entre as respostas.

Baseado nisso e de modo a estabelecer uma única metodologia para os óleos desse grupo, sugere-se que as melhores condições, após a etapa de planejamento composto central, incluem a utilização de massa de sílica igual a 1,0 g e volume de eluente igual a 13,0 mL. A escolha desses valores se deu objetivando a utilização de menor quantidade de reagentes possíveis, uma vez que maiores quantidades, testadas no composto central, não levaram a melhores respostas.

Grupo 3

Neste grupo encontra-se apenas a amostra SL-01, da Bacia de Solimões, cuja

massa de fase estacionária não influenciou significativamente na resposta final encontrada. Por isso, este fator foi fixado em 1,0 g, como nos demais óleos. Foram então testados os volumes de eluente de 12,0 mL, 14,0 mL e 16,0 mL, realizando os experimentos em triplicata. Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 7** e na **Figura 7**.

Experimento	Massa de sílica (g)	Volume de eluente (mL)	Saturados (% F1)	Desvio padrão (s)
1	1,00	12,00	30,0	
1	1,00	12,00	30,4	2,01
1	1,00	12,00	33,7	
2	1,00	14,00	34,0	
2	1,00	14,00	36,2	1,49
2	1,00	14,00	36,8	
3	1,00	16,00	38,8	
3	1,00	16,00	43,0	3,94
3	1,00	16,00	46,7	

Tabela 7: Avaliação do melhor volume de eluente para o óleo SL-01.

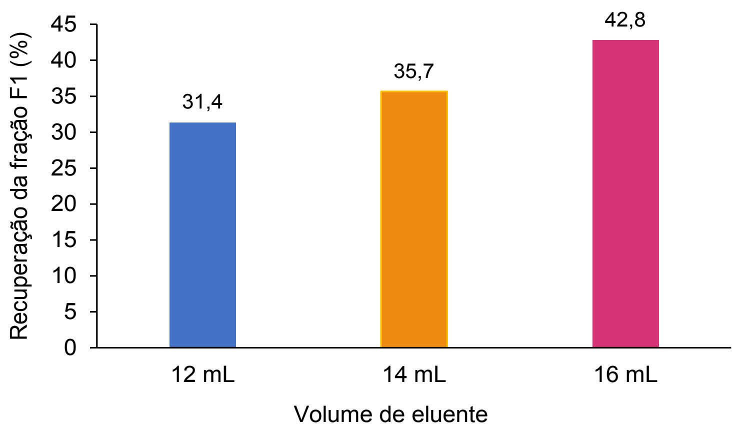


Figura 7. Gráfico de barra com a média das porcentagens de recuperação da fração F1 obtida na triplicada e para cada um dos volumes avaliados (12, 14 e 16 mL).

A partir da análise dos dados apresentados na **Tabela 7** e **Figura 7**, observa-se que melhores porcentagens de recuperações foram obtidas com a utilização de maiores quantidades de eluente, obtendo-se uma média de 42,8% de recuperação para 16,0 mL, 35,7% de recuperação para 14,0 mL e 31,4% de recuperação para 12,0 mL.

Com o intuito de verificar se os resultados dos três conjuntos de dados apresentados na **Tabela 7** possuíam diferenças significativas na precisão, procedeu-se o teste F. Assim, para 2 graus de liberdade no numerador e denominador, ao nível de 5% de probabilidade,

tem-se F_{tab} = 19,000. Os cálculos deste teste são apresentados na **Tabela 8**.

Experimentos comparados	$F_{calculado}$
1 e 2	$2,01^2/1,49^2 = 1,82$
1 e 3	$3,94^2/2,01^2 = 3,84$
2 e 3	$3,94^2/1,49^2 = 6,99$

Tabela 8: Valores utilizados no teste F.

Como todos os valores calculados de F foram menores que o valor de F tabelado, pode-se afirmar que, apesar dos melhores resultados obtidos no experimento 3 (com 16,0 mL de eluente), os três procedimentos são igualmente precisos, ou seja, a diferença na resposta não se deve a erros experimentais.

4 | CONCLUSÕES

As análises por via úmida aliadas às ferramentas estatísticas mostraram que diferenças significativas na resposta podem ser obtidas com pequenas alterações da massa da fase estacionária e do volume de eluente utilizados. O planejamento fatorial com ponto central indicou quais fatores são significativos nas recuperações dos óleos e, após esta etapa preliminar, novos testes (planejamento composto central e análise do melhor volume) indicaram com maior certeza quais seriam as melhores condições experimentais.

Em todos os casos, decidiu-se pela utilização de 1,0 g de sílica como fase estacionária, apesar da significância desse fator para menores quantidades em alguns óleos. Tal decisão foi tomada, pois, apesar de toda a confiabilidade que as análises estatísticas carregam, cabe ao pesquisador avaliar a aplicabilidade do resultado em sua prática laboratorial. E neste caso, a redução de quantidade de fase estacionária prejudicaria a separação cromatográfica. Além disso, concluiu-se que os resultados satisfatórios encontrados por parte do planejamento para massas muito baixas de sílica eram devidos a uma separação ineficiente das frações presentes no óleo uma vez que com pequenas quantidades de sílica, parte da fração F2 (fração de aromáticos) eram recolhidas com o eluente, gerando um falso resultado satisfatório em termos de recuperação da fração F1.

Em relação à quantidade de solvente de eluição, como para o Grupo 1 (óleos ST-01, CP-05, CP-06 e ES-01, bacias de Santos, Campos e Espírito Santo; indicados para uso de menor quantidade de massa de sílica) não houve tendência de melhor recuperação para nenhum nível do planejamento fatorial 2^2 com ponto central, fixou-se este valor como 7,0 mL. Já para o Grupo 2 (óleos CP-01, CP-02, CP-03 e CP-04, Bacia de Campos; indicados para uso de menores quantidades de sílica e maior de eluente), o planejamento fatorial indicou melhores recuperações para volumes de eluente acima de 13,0 mL, entretanto quando realizado o segundo planejamento (composto central) para volumes de *n*-hexano

entre 13,0 mL e 16 mL, não houve melhora significativa na resposta. Desse modo, para este grupo de amostras, estabeleceu-se o volume de 13,0 mL. Para o óleo SL-01 (o único pertencente ao Grupo 3), parafínico (e consequentemente com maior teor de saturados que os demais óleos), melhores recuperações foram obtidas utilizando-se 16,0 mL de eluente.

Por fim, conseguiu-se mostrar que a recuperação da fração de compostos saturados do petróleo deve ser tratada de forma particular para diferentes tipos de óleos. Para os valores dos parâmetros estabelecidos nos grupos citados anteriormente, teve-se a consciência de sempre estabelecer os menores valores de n-hexano e sílica possíveis, tendo em vista a preocupação com o meio ambiente, a partir da geração de menos resíduos, mas sem que isto comprometesse o resultado final, tornando assim o processo confiável e menos dispendioso.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, ao PRH-ANP e à FAPERJ (Processos Nº E-26/210.760/2019 e E-26/210.163/2021) pelos auxílios concedidos ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Reservatório e de Exploração (PPGERE).

REFERÊNCIAS

ASHOORI, S., SHARIFI, M., MASOUMI, M., SALEHI, M.M. 2017. **The relationship between sara fractions and crude oil stability**. Egyptian Journal of Petroleum, Elsevier, v. 26, n. 1, p. 209–213.

BETANCOURT, S.S., DUBOST, F.X., MULLINS, O.C., CRIBBS, M.E., CREEK, J.L., MATHEWS, S.G., 2007. **Predicting Downhole Fluid Analysis Logs to Investigate Reservoir Connectivity**. International Petroleum Technology Conference, IPTC 11488.

BISSADA, K.A., TAN, J., SZYMCZYK, E., DARNELL, M., MEI, M., 2016. **Group-type characterization of crude oil and bitumen. part i: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA)**. Organic geochemistry, Elsevier, v. 95, p. 21–28.

BLANC, P., CONNAN, J., 1992. **Origin and occurrence of 25–norhopanes: a statistical study**. Organic Geochemistry, v. 18, p. 813–828.

BLANC, P., CONNAN, J., 1994. In: **The Petroleum System – From Source to Trap** (L. B. Magoon & W. G. Dow, (eds.). American Association of Petroleum Geologists, p. 237–247.

BRASIL, 2017. **Urucu completa 30 anos de exploração de petróleo em plena Amazônia** [Online] // Site da AM POST. Disponível em http://ampost.com.br/2016/12/urucu-completa-30-anos-de-exploracao-de-petroleo-em-plena-amazonia/.

CHANG, H.K., ASSINE, M.L., CORRÊA, F.S., TINEN, J.S., VIDAL, A.C., KOIKE, L., 2008. **Sistema petrolífero e modelos de acumulação de hidrocarbonetos na Bacia de Santos**. v. 38, n. 2, p. 29-46.

COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S., 2006. **Fundamentos de Comatografi** . Campinas: UNICAMP.

CRUZ, G.F., MARSAIOLI, A.J., 2012. **Processos naturais de biodegradação do Petróleo em reservatórios**. Química Nova, v. 35, p. 1628-1634.

FAN, T., BUCKLEY, J.S., 2002. **Rapid and accurate sara analysis of medium gravity crude oils**. Energy & Fuels, ACS Publications, v. 16, n. 6, p. 1571–1575.

FERREIRA, J.C., 1993. **Modelo de circulação de águas meteóricas nas bacias da margem continental brasileira**. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 7, p. 147–156.

FILHO, J.R.W., EIRAS, J.F., VAZ, P.T., 2007. **Bacia do Solimões**. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 15, n. 2, p. 217-225.

FRANÇA, R.L., REY, A.C., DEL, TAGLIARI, C.V., BRANDÃO, J.R., FONTANELLI, P. de R., 2007. **Bacia do Espírito Santo**. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 15, p. 501–509.

GUARDADO, L.R., GAMBOA, L.A.P., LUCCHESI, C.F., 1989. **Petroleum Geology of the Campos Basin, Brazil, a Model for a Producing Atlantic Type Basin: PART 1**. AAPG Special Volumes, v. 132, p. 3–36.

HEAD, I.M., JONES, D.M., LARTER, S.R., 2003. **Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil**. Nature, v. 426, p. 344-352.

JIANG, C., LARTER, S.R., NOKE, K.J., SNOWDON, L.R., 2008. **TLC–FID (Iatroscan) analysis of heavy oil and tar sand samples**. Organic Geochemistry, Elsevier, v. 39, n. 8, p. 1210–1214.

KARLSEN, D.A., LARTER, S.R., 1991. **Analysis of petroleum fractions by tlc-fid: applications to petroleum reservoir description**. Organic Geochemistry, Elsevier, v. 17, n. 5, p. 603– 617.

KILLOPS, S.D., KILLOPS, V.J., 1993. **An Introduction to Organic Geochemistry**. [S.l.: s.n.].

LARTER, S., WILHELMS, A., ERDMANN, M., ZWACH, C., APLIN, A., 2000. **Biodegradation rates assessed geologically in a heavy oilfield – implications for a deep, slow (Largo) biospher** . The Millennium Geoscience Summit.

LOPES, A.L.M., 2004. **Análise da evolução sedimentar quartenária da plataforma continental sul da Bacia de Campos com base em estratigrafia sísmica e sonografia**. Rio de Janeiro: Universidade Federal Fluminense.

MAROTTA, E., AQUINO NETO, F.R., AZEVEDO, D.A., 2014. **Separação e determinação quantitativa dos alcanos lineares e dos cíclicos/ramificados em petróleos brasileiros por adulto de ureia e cromatografia gasosa: um estudo de caso revisad** . Química Nova, v. 37, p. 1692-1698.

MARTINS, L.L., FRANKLIN, G.C., DE SOUZA, E.S., DA CRUZ, G.F., 2014. **Terpanos pentacíclicos como indicadores de heterogeneidades composicionais em reservatório de petróleo biodegradado**. Química Nova, v. 37, p. 1263-1268.

MARTINS, L.L., PUDENZI, M.A., DA CRUZ, G.F., NASCIMENTO, H.D.L., EBERLIN, M.N., 2017. **Assessing biodegradation of Brazilian crude oils via characteristic profiles of O1 and O2 compound classes: petroleomics by negative-ion mode electrospray ionization Fourier Transform ion cyclotron resonance mass spectrometry**. Energy & Fuels 31, 6649-6657.

MARTINS, L.L., SCHULZ, H.-M., SEVERIANO RIBEIRO, H.J.P., DE SOUZA, E.S., DO NASCIMENTO, C.A., DA CRUZ, G.F., 2019. **Chromans as signals of freshwater incursions promoting salinity stratification in the Lower Permian Irati Formation, Paraná Basi** . Extended Abstracts of the 29th International Meeting on Organic Geochemistry. Gothenburg, Sweden.

MELLO, M., MAXWELL, J., 1990. **Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian continental margin**: Chapter 5. AAPG Special Volumes.

PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M., 1993. **The Biomarker Guide: Interpreting molecular fossil in petroleum and ancient sediments**. [S.l.]: Prentice Hall, Englewood Clifts, New Jersey.

PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M., 2007. **The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History**. 2nd ed. Cambridge University Press. Vol.2.

PETROBRAS, 2017. **Bacia de Campos**. Disponível em http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/bacias/bacia-de-campos.htm.

PETROBRAS, 2017. **Bacia de Santos**. Disponível em http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/bacias/bacia-de-santos.htm.

PETROBRAS, 2017. **Bacia de Solimões**. Disponível em http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/bacias/.

PETROBRAS, 2017. **Bacias do Espírito Santo**. Disponível em http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/bacias/bacia-de-campos.htm.

PETROBRAS, 2021. **Bacias**. Disponível em https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/bacias/.

PHILP, R.P., 1985. **Fossil fuel biomarkers**. [S.l.]: Elsevier Science Pub. Co., Inc., New York, NY.

ROBBINS, W.K., 1998. **Quantitative measurement of mass and aromaticity distributions for heavy distillates 1. Capabilities of the HPLC-2 system**. Journal of Chromatographic Science, Oxford University Press, v. 36, n. 9, p. 457–466.

TEÓFILO, R.F., FEREIRA, M.M.C., 2005. **Quimiometria III: planilhas eletrônicas para calculos de planejamento fatorial, um tutorial**. Química Nova, V. 29, Nº. 2, 338-350.

TISSOT, B.P., WELTE, D.H., 1978. **Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration**. New York: Springer-Verlag Berlim Heidelberg, New York.

WENGER, L.M., DAVIS, C.L., ISAKSEN, G.H., 2002. **Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality**. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, p. 375-383.

WINTER, W.R., JAHNERT, R.J., FRANÇA, A.B., 2007. **Bacia de Campos**. Boletim de Geociências da Petrobras, v. 15, p. 511–529.

CAPÍTULO 13

CONTAMINANTES ORGÂNICOS PERSISTENTES EM SEDIMENTOS DO RIO PARNAÍBA, TERESINA – BRASIL

Data de aceite: 01/01/2022
Data de submissão: 08/10/2021

Analine Daiany Costa Andrade
Laboratório de Geoquímica Orgânica - Universidade Federal do Piauí
Teresina - PI
http://lattes.cnpq.br/5087181187428017

Artur Leal de Carvalho Barros
Laboratório de Geoquímica Orgânica - Universidade Federal do Piauí
Teresina - PI
http://lattes.cnpq.br/7318055745718661

Michel Ricardo de Barros Chaves
Universidade Federal do Maranhão
Bacabal - MA
http://lattes.cnpq.br/9475359085065910

Sidney Gonçalo de Lima
Laboratório de Geoquímica Orgânica - Universidade Federal do Piauí
Teresina - PI
http://lattes.cnpq.br/1655930426274093

RESUMO: Os contaminantes orgânicos persistente (POPs) são considerados poluentes ambientais e são caraterizados pela lipossolubilidade, persistência no meio e carcinogenicidade, sendo capazes de causar problemas aos organismos aquáticos e aos humanos. Esse estudo revelou de forma inédita a distribuição, os níveis e a identifi ação das fontes desses hidrocarbonetos aderidos a superfície dos sedimentos do Rio Parnaíba. As concentrações qualitativas dos hidrocarbonetos alifáticos (HAs) de n-C_{10} a n-C_{36} foram obtidas, usando GC-FID e GC-MS, com predomínio daqueles de origem antropogênica e aporte petrogênico. Ainda, a avaliação quantitativa dos 6 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) apontou concentrações na faixa de 1,86 a 66,8 ng g^{-1} nos sedimentos, classificado com origem mista e predominância de aporte pirolítico.

PALAVRAS-CHAVE: Hidrocarbonetos Alifáticos; Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Contaminação ambiental; Rio Parnaíba.

PERSISTENT ORGANIC CONTAMINANTS IN SEDIMENTS OF THE PARNAÍBA RIVER, TERESINA – BRAZIL

ABSTRACT: Persistent organic pollutants (POPs) are considered environmental pollutants and are characterized by their liposolubility, persistence in the medium, and carcinogenicity, being able to cause problems to aquatic organisms and humans. In an unprecedented way, this study revealed the distribution, levels, and identification of the sources of these hydrocarbons adhered to the sediment surface of the Parnaiba River. The qualitative concentrations of aliphatic hydrocarbons (AHs) from n-C10 to n-C36 were obtained by GC-FID and GC-MS, predominately those of anthropogenic origin and petrogenic input. Furthermore, the quantitative evaluation of the six polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) prioritized by the United States Environmental Protection Agency (USEPA) indicated

concentrations in the range of 1.86 to 66.8 ng.g-1 in the sediments, classified with mixed origin and predominance of pyrolytic input.
KEYWORDS: Aliphatic Hydrocarbons; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Environmental Contamination; Rio Parnaiba.

1 | INTRODUÇÃO

A partir da revolução industrial houve um aumento das atividades antrópicas, ou seja, o uso exacerbado dos combustíveis fósseis, juntamente com o uso acentuado dos recursos naturais, descarte de resíduos no ambiente e ausência de saneamento básico (BIOND, 2010). Com isso, os impactos causados pela combustão incompleta da matéria orgânica, assoreamento, eutrofização e perda de biodiversidade no meio ambiente são expressivos , ampliando a preocupação para diversos âmbitos da sociedade (AUDRY, S.; SCHÄFER, J.; BLANC, G.; JOUANNEAU, 2004; BIOND, 2010).

Esses contaminantes são constituídos pelos hidrocarbonetos, que são compostos químicos formados por átomos de carbono e hidrogênio, que consistem em cadeias carbônicas saturadas com números ímpares e pares de carbono, variando de C_6-C_{40}. Dentre os contaminantes empregados na avaliação ambiental estão os hidrocarbonetos alifáticos (HAs), que são subdivididos em *n*-alcanos, alcanos ramificados, alcanos isoprenoides, entre outros, e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Estas classes de hidrocarbonetos são amplamente usadas para a diferenciação de origem de natural ou antropogênica da matéria orgânica presente no meio ambiente (PETERS, K.E., MOLDOWAN, 1993).

Assim, tendo em vista que os rios são uma das principais rotas de entrada de contaminantes orgânicos para as zonas costeiras adjacentes e os sedimentos costeiros são considerados o principal destino, o estudo desses poluentes nessa matriz é de grande relevância para compreender o impacto ambiental das regiões urbanas e em seus arredores (AUDRY, S.; SCHÄFER, J.; BLANC, G.; JOUANNEAU, 2004; LICK, 2009; MARTINS, 2005).

O estudo foi realizado no Rio Parnaíba, que é o principal rio da bacia do Delta do Parnaíba, com destaque socioeconômico principalmente para o Piauí. Uma vez que não há dados com relação a contaminação pela classe de hidrocarbonetos (HAs e HPAs) nessa região e como esses contaminantes vem sendo uma preocupação constante, foi necessário o aprofundamento na avaliação dos sedimentos. Além disso, ao considerar que essas classes de compostos auxiliam no estudo ambiental de diversos contaminantes, eles passaram a ser temas indispensáveis em projetos ambientais que agora abrangem os órgãos governamentais de gerenciamento ambiental, tendo em vista a necessidade da elaboração de legislações específicas (COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, 2006; MOZETO, 2004).

Diante do cenário apresentado, esta pesquisa teve como objetivo a investigação

dos hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no trecho do Rio Parnaíba que compreende a área metropolitana de Teresina-PI, explorando a avaliação da distribuição dos hidrocarbonetos e distinção de fontes.

2 | METODOLOGIA

2.1 Área de estudo

O Rio Parnaíba é o principal rio da bacia do Delta do Parnaíba e está situado na Região Nordeste (Figura. 1). A área de estudo apresentou as coordenadas S 05° 07’ 45.9” e S 05° 02’ 040” de latitude e W 042° 48’ 46.3” e W 042° 50’ 18.9” de longitude, situada nas margens urbanizadas do Rio Parnaíba nas cidades de Teresina - PI e Timon - MA. Os sedimentos foram coletados em 11 pontos ao longo do rio, com uma distância percorrida de aproximadamente 12,0 km.

Os sedimentos foram peneirados em malhas de 2 mm, pesados (15 g) e posteriormente submetidos aos procedimentos de extração, *clean-up* e quantificação de HPAs de acordo com uma metodologia previamente reportada (DE MORAIS et al., 2018).

Os sedimentos foram dopados e homogeneizados com 50 µL do padrão *surrogate* (PS) (*p*-terfenil-d_{14}), a 1 µg mL^{-1}, a extração dos analitos foi realizada por agitação em ultrassom e os solventes usados no processo foram selecionados baseados nas suas polaridades, propriedades físico-químicas dos compostos, baseado na metodologia de Morais et al., (2018).

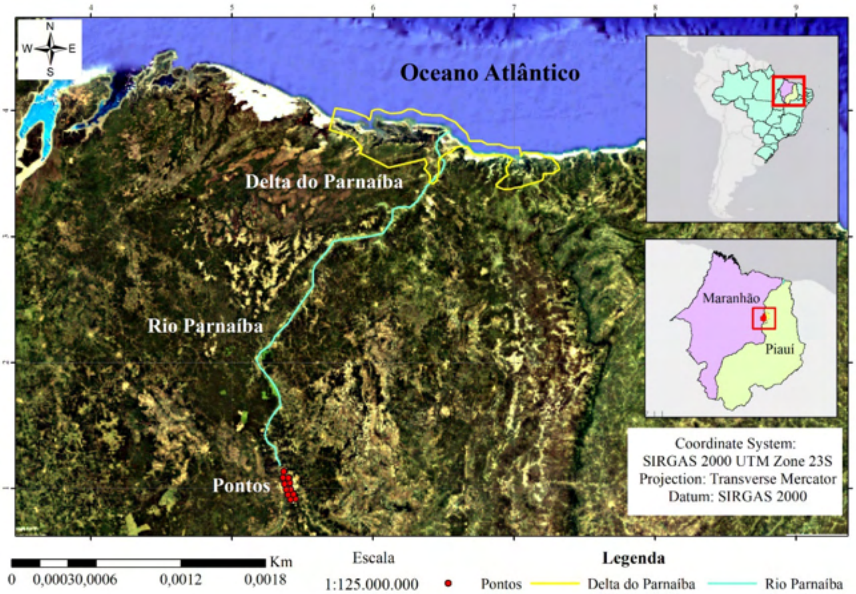


Figura 1. Localização do Delta do Parnaíba e do Rio Parnaíba (Nordeste do Brasil*).*

O *clean-up* foi realizado segundo os princípios que regem uma análise de cromatografia em coluna aberta, separando as amostras de matéria orgânica em três frações (F1, F2 e F3). A fração F1 foi analisada pelo Método EPA 8015 (2000), através da cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama (CG-DIC), com identificação por meio da comparação do tempo de retenção dos analitos com a mistura padrão de *n*-alcanos de *n*-C_{12} a *n*-C_{40} injetada anteriormente. Por sua vez, na F2 foram adicionados 50 µL das soluções de padrões internos de HPAs (naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12), e analisada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM, modelo Shimadzu AP1010), identificand os analitos a partir da comparação dos tempos de retenção e espectros de massa com os padrões analíticos (ANDRADE et al., 2019; DE MORAIS et al., 2018).

A quantificação dos HPAs foi realizada pelo método de padronização interna, por meio de curvas analíticas (injetadas em triplicada), com as concentrações de HPAs e condições de análise descritas em de Morais et al. (2018) e Cavalcante et al. (2008). A faixa de trabalho para os HPAs foi de 0 a 500 ng mL^{-1} abrangendo os seguintes pontos da curva de calibração: 0; 25; 50; 100 e 500 ng mL^{-1}.

A partir do modelo usado, o limite de detecção (LD) para os HPAs variou de 14,98 a 32,27 ng mL^{-1} e o limite de quantificação (LQ) variou de 49,93 a 107,57 ng m^{-1}.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs)

A distribuição de *n*-alcanos pode ser utilizada para obter informações a respeito da origem da matéria orgânica, uma vez que esses compostos podem ser gerados a partir de vegetais superiores, fito- e zooplânctons, algas ou bactérias. Todavia, por não possuírem um precursor biológico bem definido, faz-se necessário o uso de parâmetros para corroborar as informações obtidas a partir da distribuição (PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOWAN, 2005).

Para as amostras estudadas, foi observado que a distribuição de *n*-alcanos variou de *n*-C_{10} a *n*-C_{36} com máximo em *n*-C_{29} nas amostras P2, P7, P8, P9 e P10, *n*-C_{35} para P11. A maior abundância de *n*-C_{29} para as amostras P2, P7, P8 e P9 sugere matéria orgânica de origem biogênica/terrestre, uma vez que o *n*-alcano C_{29} é comumente derivado de ceras epicuticulares de plantas vasculares (SILVA; MADUREIRA, 2012). No caso da amostra P11, que apresentou máximo em *n*-C_{35} e sucedido de *n*-C_{29} e *n*-C_{27}, também sugere origem terrestre, visto que esses *n*-alcanos de cadeia longa estão associados aos mecanismos de defesa das plantas (EGLINTON; HAMILTON, 1967).

As amostras coletadas nos pontos P1, P3, P5 e P6 apresentaram máximos em *n*-C_{11}, *n*-C_{12}, *n*-C_{14} e *n*-C_{14} respectivamente, com maior abundância de *n*-alcanos de

cadeia curta, sugerindo contribuição de óleo por derramamento recente (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1992).

Os pontos de coletas citados estão localizados onde ocorre o desenvolvimento de atividades informais e poluidoras, como lavagens de veículos, atividades industriais, postos de combustíveis e o centro administrativo do município, que poderia justificar o aporte desses *n*-alcanos nesses locais estão localizados onde ocorre o desenvolvimento de atividades informais e poluidoras, como lavagens de veículos, atividades industriais, postos de combustíveis e o centro administrativo do município.

Como citado anteriormente, apenas a distribuição de *n*-alcanos não fornece informações concretas, vistos que esses compostos não possuem um precursor biológico bem definido

O Índice Preferencial de Carbonos (IPC) pode ser utilizado para corroborar a distribuição de hidrocarbonetos lineares, uma vez que esse parâmetro indica a predominância dos *n*-alcanos que foram depositados, se possuem um número ímpar ou par de carbonos, fornecendo informações a respeito da origem da matéria orgânica (PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOWAN, 2005). Valores de IPC>1,0 indica contribuição biogênica (plantas superiores), enquanto valores de IPC≤1 sugere contribuição marinha, quando não há evidências de contaminação por óleo bruto, com predomínio de fontes antrópicas, especialmente as petrogênicas (ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 1996; PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOWAN, 2005).

Os valores de IPC (Tabela 1) variaram de 0,56 a 1,40, as quais grande maioria das amostras apresentaram IPC<1, exceto a amostra P9 que possui IPC=1,40. O IPC<1, associado a distribuição de *n*-alcanos, sugere contribuição antrópica com fonte petrogênica devido a possível entrada de combustíveis fósseis (ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 1996; GAO, X., CHEN, 2008).

O ponto de coleta P9 foi o que apresentou maior valor de IPC, 1,40, indicando uma provável contribuição de *n*-alcanos originados por plantas superiores, dado que foi observado uma saída de efluentes na estação de Tratamento de Esgoto da zona norte do município (ETE)a proximidade do ponto P9 com (EGLINTON; HAMILTON, 1967). Também foi observado a presença relevante de aguapés (*Eichornia crassipes*), devido à grande quantidade de matéria orgânica presente nesse ponto, o que pode ter colaborado para o valor de IPC>1. No entanto, segundo dados da literatura, para determinar contribuição biogênica, os valores de IPC deveriam ser entre 4,00 e 6,00 (ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 1996).

Outro parâmetro calculado foi a razão terrestre/aquática (RTA, do inglês *terrigenous aquatic rate*), que fornece informações a respeito do tipo de matéria orgânica, relacionando o ambiente terrestre e aquático. Vale ressaltar que essa razão deve ser utilizada com cautela, uma vez que os valores desse parâmetro podem ser modificados devido processos de evolução térmica e de biodegradação. Além disso, plantas terrestres podem obter

valores incompatíveis para a fonte terrígena, já que plantas terrestres geralmente possuem maiores quantidades de *n*-alcanos que a de origem aquática (PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOWAN, 2005).

Parâmetros	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
IPC[a]	0,8	0,73	0,6	0,76	0,8	0,6	0,74	0,73	1,4	0,7	0,57
RTA[b]	2	1,36	1	2,36	0,2	1,2	13,55	4	7,16	2,46	3,74
BMM/AMM[c]	0,8	0,56	0,7	0,43	1,5	0,6	0,04	0,23	0,15	0,32	0,26
Pri/Fit[d]	0,6	0,39	0,8	0,88	1	0,9	0,26	0,62	1,5	1,54	0,55
Pri/n-C_{17}[e]	0,6	0,18	0,7	0,57	0,5	0,5	0,36	0,47	0,36	0,83	0,54
Fit/n-C_{18}[f]	0,2	0,32	0,3	0,16	0,5	0,3	3,64	0,28	0,17	0,17	0,38
ΣTHAs[g]	2.42	4.75	7.36	1.87	2.17	3.56	45.62	2.17	3.48	1.53	5.36
Pico Dominante	**C11**	**C29**	**C12**	**C22**	**C14**	**C14**	**C29**	**C29**	**C29**	**C29**	**C35**
Σn-$C_{15\text{-}C35}$/n-C_{16}[h]	6,3	11,8	6,5	12,3	7,2	9,1	282,4	23,5	28,7	20,6	15,2

[a]$\Sigma(n\text{-}C_{25}+n\text{-}C_{27}+\ldots n\text{-}C_{33})/2\Sigma(n\text{-}C_{24}+n\text{-}C_{26}+\ldots n\text{-}C_{32})$; [b]$\Sigma(n\text{-}C_{27}+n\text{-}C_{29}+n\text{-}C_{31})/\Sigma(n\text{-}C_{15}+n\text{-}C_{17}+n\text{-}C_{19})$ (SILLIMAN;BOURBONNIERE; MEYERS, 1996); [c]$\Sigma(n\text{-}C_{15\text{-}20}/n\text{-}C_{21\text{-}35})$, (SANTOS et al., 2019); [d]Pristano(C_{19})/Fitano(C_{20}); [e]Pristano(C_{19})/n-C_{17}; [f]Fitano(C_{20})/n-C_{18}; [g]ΣTHAs[(n-C_{10}...n-C_{36})]; [h]Σn-$C_{15\text{-}35}$/n-C_{16}.

Tabela 1. Concentrações (ng g^{-1}) e índices de HPAs em sedimentos do Rio Parnaíba.

Com exceção da amostra P5, que apresentou RTA de 0,22, todas as outras amostras apresentaram RTA>1. Para estas amostras, isso pode sugerir a predominância de fontes terrestres por meio da abundância de *n*-alcanos de maior peso molecular, diferente de P5, que apresentou um valor que sugere uma predominância de fontes aquáticas (PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOWAN, 2005; SEYFFERT, 2008).

A relação entre *n*-alcanos de baixa massa molecular e alta massa molecular (BMM/AMM) também fornece informações a respeito da origem da matéria orgânica e pode ser usado para corroborar as informações obtidas pela distribuição de *n*-alcanos, IPC e RTA. Os valores encontrados para o parâmetro BMM/AMM (Tabela 1) foram maiores que 1, exceto para a amostra P5. Valores de BMM/AMM próximos 1 indicam matéria orgânica proveniente de origem biogênica, enquanto valores de BMM/AMM>2 indicam origem antropogênica com contribuição recente de petróleo (COLOMBO et al., 1989; COMMENDATORE, M. G.; ESTEVES, J. L.; COLOMBO, 2000; COMMENDATORE , M. G., ESTEVES, 2004; SILVA; MADUREIRA, 2012).

Utilizando a razão BMM/AMM, pode-se sugerir para as amostras, com exceção da amostra P5 que apresentou BMM/AMM de 1,45, uma possível origem antropogênica com contribuições petrogênicas, que pode estar associada às atividades exercidas na região

próxima a esse ponto.

Além da distribuição de *n*-alcanos, também foi possível realizar a identificação de isoprenoides, uma classe de *n*-alcanos ramificados, dentre os quais se destacam o pristano (C_{19}) e o fitano (C_{20}). O pristano e o fitano são hidrocarbonetos gerados por reações de oxido-redução do fitol (Figura 2) encontrado na clorofila presente em organismos fototrófico (PETERS, K.E., MOLDOWAN, 1993), podendo ainda ser derivado de tocoferóis que estão presentes em algas, cianobactérias e vegetais superiores (PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOWAN, 2005).

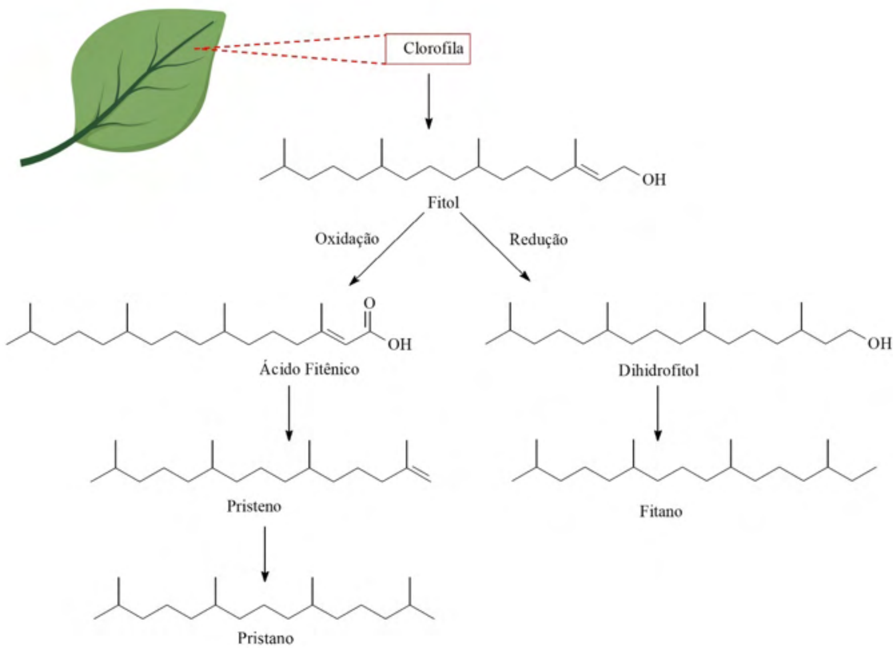


Figura 2. Reação de oxido-redução do fitol, originando o Pristano e o Fitano

Quando a razão Pristano/Fitano (Pr/Fi) é próximo a 1 sugere contaminações antropogênicas com origem petrogênica (BROMAN et al., 1987), como pode ser observado nos pontos P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P11 (Tabela 1). Quando a razão Pr/Fi > 1, indica matéria orgânica de origem biogênica, enquanto valores entre 1,4 e 6,7 sugere o tipo de ambiente, óxico ou anóxico. Para os pontos P9 e P10 os valores da razão Pr/Fi foram de 1,50 e 1,54, respectivamente, indicando ambiente óxico para esses pontos, todavia é necessário considerar outros parâmetro para corroborar essa informação (CRIPPS, 1989; LECAROS, O. P.; ALBERTI, P.; ASTORGA, 1991).

Outro parâmetro que pode ser calculado utilizando o pristano e o fitano é a sua

correlação com os *n*-alcanos C_{17} e C_{18}, respectivamente. Quando os valores das razões Pri/*n*-C_{17} e Fi/*n*-C_{18} forem maiores que 1 indica a entrada de óleo cru recente (LIMA et al., 2018; PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOWAN, 2005). Apenas a amostra coletada no ponto P7 apresentou valores maiores que 1 para a razão Fi/*n*-C_{18}, que foi de 3,64, podendo ser justificado pelo fato dessa amostra ser coletada próximo ao escoamento urbano proveniente do shopping da cidade, do comércio Troca-Troca, entre outras atividades próximas. Esses locais geralmente provocam um grande fluxo de pessoas, causando a degradação das margens do rio Parnaíba pelas suas ações, como o descarte inadequado de resíduos (DE LIMA, 2010; LIMA et al., 2015).

O ponto P7 apresentou um alto valor para a razão Σ*n*-$C_{15-}C_{35}$/*n*-C_{16}, o qual indica fonte de contaminação de origem biogênica, uma vez que para essa razão, valores menores que 15 indica contaminação petrogênica. Com isso, pode-se sugerir que os pontos P7, P8, P9, P10, P11 apresentaram tanto *n*-alcanos naturais quanto antropogênicos, indicando uma fonte mista de contaminação (CLARK; FINLEY, 1973; COMMENDATORE , M. G., ESTEVES, 2004). A Figura 3 apresenta o Total de Hidrocarbonetos Alifáticos ∑THAs (hidrocarbonetos alifáticos totais) em sedimentos dos pontos de amostragem no Rio Parnaíba.

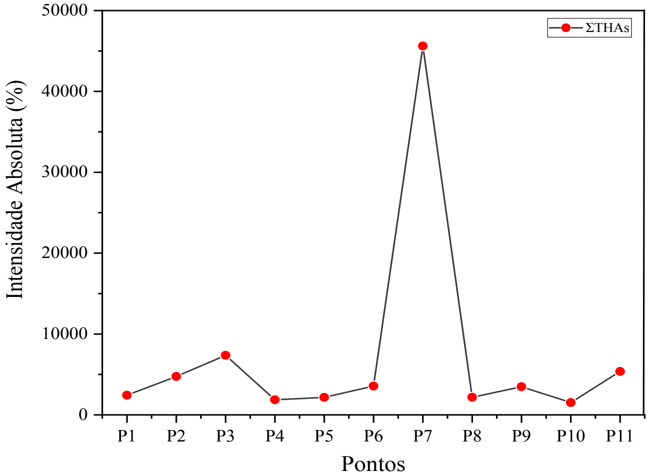


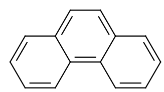
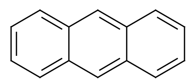
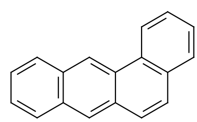
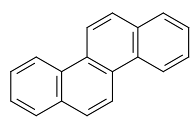
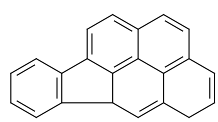
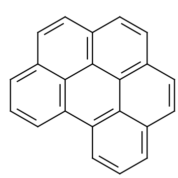
Figura 3. Total de Hidrocarbonetos Alifáticos (∑THAs) em sedimentos dos pontos de amostragem no Rio Parnaíba.

Analisando a Figura 3, observou que o ponto P7 apresentou uma maior intensidade absoluta de hidrocarbonetos alifáticos totais, podendo ser considerado o ponto de coleta com maior contaminação com fonte mista. Com isso, levando em consideração os parâmetros IPC, BMM/AMM, Pr/Fi, Σ*n*-$C_{15-}C_{35}$/*n*-C_{16} é possível sugerir maior aporte antropogênico, com

predominância de fonte petrogênica e fonte terrestre para a maioria das amostras, como indicado pela razão RTA.

3.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os HPAs são classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs) devido a estabilidade que suas estruturas lhes conferem. Para este estudo, os níveis de concentração de 6 HPAs priorizados pela USEPA ($\sum_6$HPA), sendo eles (Phe, Ant, BaA, Chry, IcdP e BghiP) demonstrados no Quadro 1, foram identificados em sedimentos do Rio Parnaíba, variaram de 1,86 a 66,8 ng g^{-1}, com um valor médio de 35,56 ± 86,58 ng g^{-1} e mediana de 2,98.

HPAs	Massa Molecular	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural
Fenantreno (Phe)	m/z 178	$C_{14}H_{10}$	
Antraceno (Ant)	m/z 178	$C_{14}H_{10}$	
Benzo(a)antraceno (BaA)	m/z 228	$C_{18}H_{12}$	
Criseno (Cri)	m/z 228	$C_{18}H_{12}$	
Indeno(1,2,3-cd)pireno (IcdP)	m/z 276	$C_{22}H_{12}$	
Benzo(g,h,i)perileno (BghiP)	m/z 276	$C_{22}H_{12}$	

Quadro 1. Os 6 HPAs prioritários analisados em sedimentos no Rio Parnaíba.

A concentração total de HPAs ($\sum_6$HPAs) teve maior contribuição do ponto P7 (290,2 ng g^{-1}), tendo em vista que esta área em estudo recebe influência direta da zona urbana,

pois próximo ao ponto de coleta são exercidas atividades poluidoras, como intenso tráfego, travessia de barcos, centro comercial da cidade, despejo de lixo e de efluentes sem tratamento prévio diretamente no leito do rio (LIMA et al., 2015; SOUSA; SANTOS; REIS, 2018).

Para a realização das razões diagnósticas foram utilizados a razão entre os HPAs isômeros, úteis para distinguir a fonte emissora de contaminação, entre origem natural e antropogênica, além de diferenciar entre fonte petrogênica e pirolítica. Tendo em vista que devido a diferença nas propriedades termodinâmica e cinéticas de determinados HPAs, é possível diagnosticar a fonte de contaminação dos HPAs identificados nas amostras de sedimento (GUTMAN; STANKOVI, 2007; READMAN et al., 2002).

Assim, foi possível observar que os índices encontrados para a razão de Ant/(Ant+Phe) sugeriram que todas as amostras em estudo têm aporte de fonte de contaminação pirolítica, dado que todos os valores foram maiores que 0,1 (ANDRADE et al., 2019; BAUMARD et al., 1998; BENLAHCEN et al., 1997).

É importante destacar que segundo os dados para BaA/(BaA+Cry), apenas o P7 foi indicado com aporte misto (valores entre 0,20 e 0,35), entretanto todos os demais pontos apresentaram predominância de HPAs com aporte pirolítico (valores >0,35) (STOGIANNIDIS; LAANE, 2015; YUNKER et al., 2002).

Verificou-se ainda que os pontos P1, P2, P3, P4, P5 e P6 apontaram impactos de poluentes provenientes da combustão de petróleo, pois apresentaram valores de IcdP/(IcdP+BghiP) entre 0,2 e 0,5 (YUNKER et al., 2002). Foi observado também que P1, P2 e P3 estão localizados próximos a indústrias e estabelecimentos de lavagem de veículos, enquanto P4 e P5 se encontram nas adjacências de um posto de combustível e, por fim o P6 se mostrou próximo a galeria de esgoto de Teresina, dessa forma os contaminantes são carreados até o rio e ficam aderidos na superfície do sedimento. Em contrapartida, os demais pontos P7, P8, P9, P10 e P11 foram impactados principalmente por poluentes derivados da combustão de biomassa, pois os valores para essa razão foram acima de 0,5 (YUNKER et al., 2002).

Com isso, baseando-se nos dados obtidos por meio das razões diagnósticas estudadas, foi considerado que as atividades realizadas ao longo do Rio Parnaíba foram responsáveis pela fonte mista de contaminantes, com predomínio de HPAs provenientes da combustão (ANDRADE et al., 2019; NEIRA et al., 2017; SANTOS et al., 2019; VENTURINI et al., 2015; YUNKER et al., 2002).

4 | CONCLUSÃO

A partir da distribuição de hidrocarbonetos alifáticos e com o auxílio de parâmetros específicos, foi possível concluir que houve predomínio de contribuição antrópica para essa classe de contaminantes nos sedimentos do Rio Parnaíba avaliados, principalmente com

aporte petrogênico. A avaliação dos 6 HPAs prioritários apontou uma variação de 1,86 a 66,8 ng g^{-1}, o que classifica a área estudada em fonte mista e predominância de aporte pirolítico.

Em síntese, esta investigação apresentou informações significativas que servem como um sinal de alerta para as atividades realizadas nas margens do Rio Parnaíba. Assim, é um suporte para futuros estudos associados aos níveis de contaminação desse rio, além de apontar para a necessidade de políticas públicas de monitoramento ambiental eficazes

AGRADECIMENTOS

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), o apoio do Laboratório de Contaminantes Orgânicos (LACOr) da Universidade Federal do Ceará (UFC), o Laboratório de Geoquímica Orgânica (LAGO) pelas análises e a Universidade Federal do Piauí (UFPI) pelo suporte técnico.

REFERÊNCIAS

ABOUL-KASSIM, T. A. T. .; SIMONEIT, B. R. T. Lipid geochemistry of surficial sediments from coastal environment of Egypt. I. Aliphatic hydrocarbons characterization and sources. **Marine Chemistry**, v. 54, n. 1–2, p. 135–158, 1996.

ANDRADE, M. V. F. et al. Influence of sediment parameters on the distribution and fate of AHs in an estuarine tropical region located in the Brazilian semi-arid (Jaguaribe River, Ceará coast). **Marine Pollution Bulletin**, v. 146, p. 703–710, 2019.

AUDRY, S.; SCHÄFER, J.; BLANC, G.; JOUANNEAU, J. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the lot River reservoirs (France). **Environmental Pollution**, v. v.132, p. p.413-426, 2004.

BAUMARD, P. . et al. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 47, n. 1, p. 77–90, 1998.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 17, n. 5, p. 765–776, 1998.

BENLAHCEN, K. T. et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 34, n. 5, p. 298–305, 1997.

BIOND, C. M. **Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco.** Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

BROMAN, D. et al. Fingerprinting petroleum hydrocarbons in bottom sediment, plankton, and sediment trap collected seston. **Marine Pollution Bulletin**, v. 18, n. 7, p. 380–388, 1987.

CAVALCANTE, R. M. et al. Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação

de hidrocarbonetos policílicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. **Quim. Nova**, v. 31, n. 6, p. 1371–1377, 2008.

CAVALCANTE, R. M. **Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos**. 2020.

CLARK, R. C.; FINLEY, J. S. Techniques for analysis of paraffin hydrocarbons and for interpretation of data to assess oil spill effects in aquatic organisms. **International Oil Spill Conference Proceedings**, p. 161–172, 1973.

COLOMBO, J.C., PELLETIER, X., BROCHU, CH., KHALIL, M., CATOGGIO, J. A. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution index. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. **Environ. Sci. Technol.**, v. 23, p. 888–894, 1989.

COMMENDATORE, M. G.; ESTEVES, J. L.; COLOMBO, J. C. Hydrocarbons in coastal sediments of Patagonia, Argentina: levels and probable sources. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 11, p. 989–998, 2000.

COMMENDATORE , M. G., ESTEVES, J. L. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, p. 910–918, 2004.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR, São Paulo, Brasil. **Quim. Nova**, v. v.29, n.1, 2006.

CRIPPS, G. C. Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in Antarctic. **Antarctic science**, v. v. 1, p. 307–312, 1989.

DE LIMA, N. C. S. DE Q. M. T. R. C. M. S. S. F. O processo de degradação ambiental do Rio Parnaíba no trecho urbano bairro sacy até o encontro com o Rio Poty, em Teresina-PI. 2010.

DE MORAIS, P. C. V. et al. Emerging and Traditional Organic Markers in Areas with Multiple Anthropogenic Activities: Development of an Analytical Protocol and Its Application in Environmental Assessment Studies. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 102, n. 1, p. 66–76, 2018.

EGLINTON, G. .; HAMILTON, R. J. Leaf epicuticular waxes. **Science**, v. 156, n. 3780, p. 1322–1335, 1967.

GAO, X., CHEN, S. Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 80, p. 95–102, 2008.

GUTMAN, I.; STANKOVI, S. Why is phenanthrene more stable than anthracene? **Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 26, n. 2, p. 111–114, 2007.

H.BUDZINSKI. et al. Evaluation of the sediment contamination by PAHs in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**, v. 58, n. 1–2, p. 85–97, 1997.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. **Introduction to Organic Geochemistry**. v. 2, 2005.

LECAROS, O. P.; ALBERTI, P.; ASTORGA, M. S. Hidrocarburos parafınicos en aguas del Estrecho de

Magallanes. **Revista de Biologıa Marina**, v. 26, n. 1, p. 61–74, 1991.

LICK, W. J. Sediment and contaminant transport in surface waters. CRC press, Boca Raton, FL. 2009.

LIMA, L. B. et al. Avaliação de Aspectos e Lavagem de Carros às Margens do Rio Parnaíba em Teresina-PI. 2015.

LIMA, R. F. DO N. et al. **Cromatografia gasosa Aspectos teóricos e práticos**. 2018.

MARTINS, C. C. **Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do sistema estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo**. 2005.Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

MOZETO, A. A. Sedimentos e Particulados Lacustres: Amostragens e Análises Biogeoquímicas. In: Bicudo C.E.M.; Bicudo, D. C. (Org.). **Amostragem em Limnologia. São Carlos**, p. 295 – 320, 2004.

NEIRA, C. et al. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of San Diego Bay marinas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 1, p. 466–479, 2017.

PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOWAN, J. M. . The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. **Cambridge University Press**, p. 471 p, 2005.

PETERS, K.E., MOLDOWAN, J. M. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossil in Petroleum and Ancient Sediments. **Prentice Hall, London**, p. 363, 1993.

RAHMAN, M.M.; EL-ATY, A.M.A.; SHIM, J. H. Matrix enhancement effect: A blessing or a curse for gas chromatography? A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 801, p. 14–21, 2013.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source Attribution, Emission Factors and Regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42 (13), p. 2895–2921, 2008.

READMAN, J. W. et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 1, p. 48–62, 2002.

SANTOS, F. R. et al. Influence of anthropogenic activities and risk assessment on protected mangrove forest using traditional and emerging molecular markers (Ceará coast, northeastern Brazil). **Science of the Total Environment**, v. 656, p. 877–888, 15 mar. 2019.

SEYFFERT, B. H. **Distribuição e identificação das principais fontes naturais e antrópicas de hidrocarbonetos e esteróides no Complexo Estuarino no Paranaguá (Paraná, BR)**. FURG, Rio Grande, 2008.

SILVA, C. A.; MADUREIRA, L. A. S. Source correlation of biomarkers in a mangrove ecosystem on Santa Catarina Island in southern Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 84, n. 3, p. 589–604, 2012.

SOCLO, H. H. .; GARRIGUES, P. .; EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n., p. 387–396, 2000.

SOUSA, F. W. DE A.; SANTOS, E. O. DOS; REIS, E. B. Análise da dinâmica dos bancos de areia no Rio Parnaíba com a utilização do Google Earth. 2018.

STOGIANNIDIS, E.; LAANE, R. Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an over- view of possibilities. In: Whitacre DM (ed) Reviews of environmental contamination and toxicology reviews of environmental contamination and toxicolog. **Springer International Publishing**, v. 234, 2015.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIEŚNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution(Barking, Essex : 1987)**, v. 162, p. 110–9, 2012.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Framework for ecological risk assessment. Washington, DC EPA/ 630/ R-92/001. p. 41 p, 1992.

VENKATESAN, M. I.; KAPLAN, I. R. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. v. 46, p. 2135–2149, 1988.

VENTURINI, N. . et al. A multi-molecular marker assessment of organic pollution in shore sediments from the Río de la Plata Estuary, SW Atlantic. **Marine pollution bulletin**, v. v. 91, p. 461–475, 2015.

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, D. G.; NEILL, G. P.; BAVOR JR., H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Science of the Total Environment**, v. v. 112, p. 203–219, 1992.

YAN, B. et al. Molecular tracers of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbon inputs into Central Park Lake, New York City. **Environmental Science and Technology**, v. 39(18), p. 7012–7019, 2005.

YUNKER, M. B. . et al. PAHs in the Fraser River basin a critical appraisal of PAH ratio as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. v. 33, p. 489–515, 2002.

CAPÍTULO 14

PRESERVAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS NO REGISTRO ESTRATIGRÁFICO E SUAS IMPLICAÇÕES PALEOAMBIENTAIS

Data de aceite: 01/01/2022
Data de submissão: 13/07/2021

Ailton da Silva Brito
Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG-UFPA), Belém-Pá
http://lattes.cnpq.br/9873489431846769

RESUMO: Geopolímeros são produtos das transformações de biopolímeros sintetizadas por plantas terrestres, planctônicas e bentônicas. Aqueles presentes nos sedimentos e rochas que passaram por pequenas alterações ao longo do tempo geológico, onde houve a preservação do esqueleto carbônico, são conhecidos como fósseis moleculares. Com o advento da cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CGEM), equipamentos analíticos que permitem a identificação dos fósseis moleculares, houve uma revolução no estudo das sucessões estratigráficas. A fração solúvel extraída das rochas sedimentares ricas em matéria orgânica permite a identificação e caracterização do ambiente deposicional. Assim como, das condições ambientais reinantes durante a formação de cada estrado sedimentar que preservou carbonato orgânico suficientemente analisável ao longo da coluna geológica. As interpretações paleoambientais são possíveis devido as transformações das cadeias carbônicas serem dependentes das condições do meio ambiente, tais como salinidade, disponibilidade de oxigênio livre, temperatura, profundidade e fauna característica de cada ambiente (marinho, lago, continente). Da mesma forma, é possível fazer inferências sobre a idade da rocha a partir de marcadores característicos sintetizados por flora com biozona de baixa amplitude. Tornando-se úteis na identificação do período de formação das rochas geradoras de hidrocarbonatos.

PALAVRAS-CHAVE: Folhelho rico em carbono orgânico, Matéria orgânica sedimentar, Biomarcadores, Interpretações paleoambientais.

GEOPOLYMERS PRESERVATION IN THE STRATIGRAPHIC RECORD AND ITS PALEOENVIRONMENTAL IMPLICATIONS

ABSTRACT: Geopolymers are formed from biopolymers synthesized by terrestrial, planktonic and benthic plants. When it is present within sediment or rock that usually underwent to small changes across the geological time, with the carbon skeleton preservation are called molecular fossils. Since the arrival of gas chromatography and mass spectrometry (GCMS), an analytical equipment that allow identification of molecular fossils, there was a revolution in the study of stratigraphic record. The soluble fraction extracted from sedimentary rocks rich in organic matter allows the identification and characterization of the depositional environment. Furthermore, the environmental conditions prevailing during the formation of each sedimentary bed that preserved enough organic carbon throughout the geological section. The paleoenvironmental interpretations are possible due to the transformations of carbon chains depends on the environmental conditions, such as salinity, free oxygen, temperature, depth

and characteristic fauna of each environment (marine, lacustrine, terrestrial). Likewise, characteristics biomarkers synthesized by flora with low amplitude biozone, limited to a given geological time interval, it is possible to make inferences about the rock age. A useful tool in identifying the period of formation of the source rock.
KEYWORDS: Organic-rich shales, Sedimentary Organic Matter, Biomarkers, Paleoenvironment Interpretation.

1 | INTRODUÇÃO

As rochas sedimentares representam cerca de 75% das rochas que capeiam a crosta terrestre. Dentre estas, aproximadamente 60 % são rochas siliciclásticas finas (folhelhos, argilitos, siltitos). A decantação de partículas finas com predominância de granulometria inferior a 4 µm tende a formar finas laminações. Estas são compostas por argilominerais, separadas por lentes de grãos siliciclásticos tamanho silte (quartzo, feldspatos) ou marcadas apenas por diferenças texturais, formando os folhelhos. A granulometria fina nos folhelhos consequentemente baixa permeabilidade é o fator primário que os permitem preservar matéria orgânica no registro estratigráfico ao longo da colunar geológica. A formação das rochas siliciclásticas finas está condicionada a predominância de baixa energia no ambiente deposicional subquoso suficiente para que haja decantação das partículas em suspenção. Em ambientes onde além da baixa energia predominam condições anóxicas < 0.1ml/l de O_2 conforme Rhodes e Morse (1971), os folhelhos se tornam excelentes meios de preservação, gerando os folhelhos ricos em carbono orgânico, conhecidos simplesmente pelo termo folhelho negro (*black shales*).

Black shales são os principais geradores de hidrocarbonatos em um sistema pretrolífero convencional e não-convencional. São alvos de pesquisas tanto acadêmicas quanto do setor privado relacionado as empresas petrolíferas. A grande parte das informações obtidas são a partir dos fósseis moleculares nelas presente. Fósseis moleculares são moléculas sintetizadas por plantas terrestres, planctônicos e bentônicos (algas, bactérias) encontrados em sedimentos, rochas sedimentares e petróleo que não sofreram alteração ou passaram por pequenas alterações ao longo do tempo geológico, onde houve a preservação do esqueleto carbônico (TISSOT; WELTE 1984; PETERS *et al.,* 2005a). O estudo da matéria orgânica sedimentar permite investigar o potencial para geração de hidrocarboneto de uma rocha geradora, tornando-se crucial para caracterização do sistema petrolífero.

Nesse contexto, os fósseis químicos tornam-se excelentes marcadores moleculares que permitem compreender o caminho da migração do óleo da rocha geradora a reservatório (correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora) e avaliar a evolução e o grau de maturação térmica. Por outro lado, o estudo acadêmico dessas rochas também permite investigar i) a flora precursora a matéria orgânica sedimentar; ii) o ambiente deposicional (Lago, Estuário, Marinho); iii) as condições ambientais (hipersalino, anóxico ou oxidante); iv) os processos

diagenéticos, e; v) até mesmo inferir a idade da rocha geradora ou petróleo. Por exemplo, o oleanano é um biomarcador característico das flores das angiospermas encontrado apenas em óleos e rochas do Neógeno e Cretáceo Superior (PETERS *et al.,* 2005a)

2 | ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR

Matéria orgânica sedimentar (MOS) refere-se a todo material presente nos sedimentos e rochas derivados de organismos. As principais fontes de matéria orgânica nos sedimentos são fitoplâncton, plantas superiores, bactérias e zooplâncton (KILLOPS; KILLOPS, 2005). Fitoplâncton e bactérias são responsáveis por cerca de 50 a 60 % da produção da matéria orgânica mundial (TISSOT; WELTE, 1984). Esses autores afirmam que fitoplâncton, principalmente diatomáceas, dinoflagelados, cyanophyceae e nanoplâncton são as principais fontes de matéria orgânica nos sedimentos marinhos, contudo, em alguns ambientes de águas rasas com luz suficiente para a fotossíntese os fitobentos podem se tornar a fonte principal. Fungos aparentemente não tem contribuição significativa para a matéria orgânica sedimentar (KILLOPS; KILLOPS, 2005). Os organismos supracitados são constituídos essencialmente por carboidratos, proteínas e lipídios. (TISSOT; WELTE, 1984), sendo os lipídios os principais compostos químicos fontes de fósseis moleculares.

A produção, acumulação e preservação da matéria orgânica incorporada nos sedimentos são importantes parâmetros para a ocorrência de rocha sedimentar rica em matéria orgânica, porventura, geradora de hidrocarboneto. Rochas geradoras são rochas sedimentares de granulação fina ricas em matéria orgânica que apresenta quantidade, qualidade e maturação térmica adequada (PETTERS; CASSA, 1994; PETERS *et al*., 2005b). Normalmente uma rocha sedimentar apresenta teores de carbono orgânico total (COT) inferior a 1,0%. Para ser considerada rocha geradora, os folhelhos devem conter no mínimo 1,0% de carbono orgânico total, enquanto calcários apresentam em torno de 0,6% (TISSOT; WELTE ,1984). Conforme Libes (2009), o teor de carbono orgânico de rocha geradora que origina uma grande quantidade de petróleo é de 0,5 a 5%. Todavia, o valor mínimo de COT para uma rocha sedimentar ser considerada geradora está em função do tipo de matéria orgânica presente na rocha (TISSOT; WELTE, 1984).

A produção orgânica no ambiente subquoso é controlada principalmente pela luz, temperatura e composição química presente na coluna d`água (nutrientes como fosfatos e nitratos). A atividade biológica fotossintética concentra-se na zona eufótica, localizada próxima a superfície. A profundidade total da zona eufótica está em função das condições locais dos fatores supracitados (luz, temperatura e composição química), normalmente situa-se em torno de 200 m da superfície. Contudo, a produção orgânica concentra-se majoritariamente nos primeiros 60 a 80 m da coluna d'água (TISSOT; WELTE, 1984). A matéria orgânica presente nos sedimentos é composta por moléculas derivadas de partes orgânicas, que pode ser de restos de plantas terrestres (lignina, celulose carboidratos) e

de organismos planctônicos e bactérias (lipídios e proteínas) (KILLOPS; KILLOPS, 2005). Quimicamente esses compostos são formados essencialmente por carbono, hidrogênio e oxigênio, além de nitrogênio e enxofre. Carbono e hidrogênio são os principais constituintes do querogênio. Para cada 1000 átomos de carbono, há entre 500 e 1800 átomos de hidrogênio, dependendo do tipo e evolução da matéria orgânica. O oxigênio é o terceiro mais abundante, variando de 25 a 300 átomos. Nitrogênio e enxofre apresentam as menores proporções, 5 a 30 e 10 a 25 átomos para cada 1000 átomos de C, respectivamente (TISSOT; WELTE, 1984).

O tipo e complexidade da matéria orgânica incorporada aos sedimentos ao longo do tempo geológico este em função da complexidade e evolução da vi em si. As principais fontes de hidrocarbonetos até o Devoniano eram representadas por fitoplâncton marinho e bactérias, e por vezes, algas bentônicas e zooplâncton (TISSO; WELTE, 1984). A partir do Devoniano as plantas vasculares do grupo das pteridófitas conquistaram o continente, e passaram a contribuir para a matéria orgânica sedimentar e geração de petróleo. Alta contribuição de plantas superiores em sedimentos marinhos são identificadas nos folhelhos da Formação Pimenteiras (Mesodevoniano) e Longá (Devoniano Superior-Mississipiano) da Bacia do Parnaíba (BRITO *et al.,* 2020; SOUSA *et al.,* 2020).

3 | EVOLUÇÃO E MATURAÇÃO TÉRMICA DOS BIOPOLÍMEROS

O soterramento dos sedimentos promove transformações da matéria orgânica devido a maturação térmica e consequente geração de petróleo. A maturação está em função de dois fatores importantes: a **temperatura** e o **tempo**. O processo de maturação pode ser dividido em três fases com intervalos de temperaturas distintos, nos quais tem-se a matéria orgânica imatura (diagênese), matura (catagênese) e senil ou supermatura (metagênese).

3.1 Diagênese

Diagênese é a fase inicial de transformações físico-químicas que ocorrem nos primeiros milhares de anos após o soterramento sob temperaturas até 50°C (LIBES, 2009). A atividade microbiana é um dos principais agentes de transformação e decomposição da matéria orgânica atuantes desde a sedimentação até o início da diagênese. Lipídios e lignina são mais resistentes à degradação, sendo os lipídios um dos componentes mais importantes no petróleo. O CO_2, amônia e a água são geradas como subprodutos dessas reações (TISSOT; WELTE, 1984).

Os processos físico-químicos atuantes durante a diagênese promovem uma reestruturação do material orgânico em busca de equilíbrio frente as novas condições de temperatura e pressão. Contudo, a estabilidade química do material orgânico lhes confere pouca mudança na sua composição, sendo estas graduais conforme o aumento

da temperatura (DOW, 1977). As mudanças químicas que ocorrem na estrutura dos compostos, como perdas de grupos funcionais e polimerização, levam os biopolímeros (proteínas, carboidratos, lipídios) a serem convertidos em novas estruturas policondensadas mais estáveis – os **geopolímeros** – conhecidos como querogênio (DOW ,1977; TISSOT; WELTE, 1984; TYSON, 1995). O **querogênio** representa a fração insolúvel em solvente orgânico, e o **betume** a fração solúvel (figura 01). Durante esse processo ocorrem algumas moléculas livres de lipídios que sofrem pouca ou nenhuma alteração na composição ou estrutura molecular, pois são compostos mais resistentes a degradação microbiana, essas moléculas são os **fósseis geoquímicos**. As modificações estruturais dos biomarcadores são sistemáticas e sequenciais, o que permite correlacioná-lo com seu precursor biológico (PHILP, 1985). A matéria orgânica resultante dessa primeira etapa ainda é imatura e o hidrocarboneto mais importante formado durante essa etapa é o metano. Nos últimos estágios da diagênese são produzidos CO_2, H_2O e alguns heteroátomos pesados. O fi da diagênese da matéria orgânica sedimentar é marcado por um índice de reflectância da vitrinita de cerca de 0,5 % equivalente ao início da formação da hulha, onde a maioria dos grupos carboxílicos são removidos (TISSOT; WELTE, 1984).

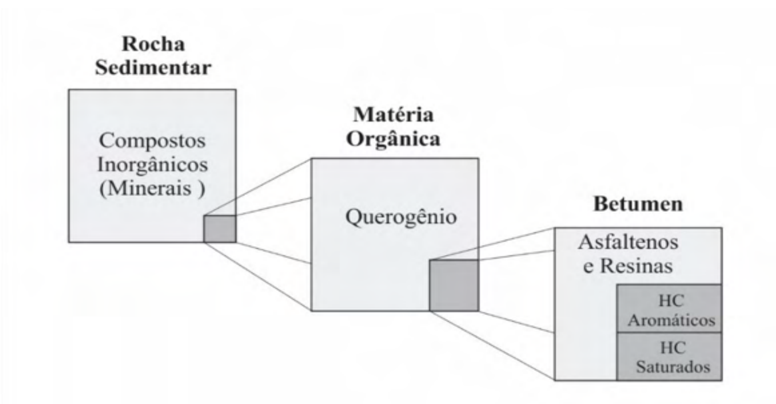


Figura 1. Distribuição da matéria orgânica sedimentar. Os hidrocarbonetos saturados e aromáticos são compostos apenas de C e H, já os asfaltenos contêm C, H, O, S e N. Fonte: modificado de Tissot e Welte (1984).

3.2 Catagênese

A formação de sucessivos novos estratos sedimentares promove o soterramento das camadas sotopostas. A catagênese representa a evolução térmica do querogênio com o aumento do soterramento no intervo de alguns quilômetros de profundidade e temperaturas na ordem de 50° a 150°C (DOW,1977). Na catagênese a matéria orgânica é classificad como matura e o craqueamento térmico é responsável pela geração dos primeiros hidrocarbonetos líquidos (oil window), posteriormente gás seco e condensado (TISSOT;

WELTE, 1984). A quantidade e qualidade de hidrocarboneto formado são controladas pela concentração, tipo e maturidade termal do querogênio presente a rocha fonte (DOW, 1977). O fim da catagênese é marcado pelo desaparecimento das cadeias de carbonos alifáticos do querogênio, corresponde ao índice de vitrinita, em torno de 2.0%. Esse índice equivale ao rank do antracito. A partir deste ponto não há mais geração de petróleo (TISSOT; WELTE, 1984). Os processos operantes sobre a matéria orgânica durante a catagênese são similares aos que ocorrem durante a carbonificação do carvã (DOW, 1977).

3.3 Metagênese

Na metagênese a matéria orgânica encontra-se no mais alto estágio evolutivo da rocha sedimentar, próximo as condições de metamorfismo, com temperaturas que variam de 150 a 200°C (TISSOT; WELTE, 1984). Esse estágio é alcançado apenas em grandes profundidades e representa a última fase significativa de alteração termal do material orgânico (HUNT, 1995). É o intervalo normalmente denominado por alguns geólogos de anquimetamorfismo. Nessa etapa a matéria orgânica é senil, representada apenas por metano (gás seco) e carbono orgânico residual (TISSOT; WELTE, 1984).

4 | FOLHELHOS RICOS EM CARBONO ORGÂNICO

Black shale é o termo comumente usado para as rochas finas ricas em matéria orgânica, que contêm mais de 1,0% de carbono orgânico. Rochas com significativos altos teores de carbono orgânico, como é o caso dos Folhelhos Irati da Bacia do Paraná, cujos teores chegam a 27%, são denominados de folhelhos betuminosos ou *oil shale*. A matéria orgânica é o principal componente responsável pela coloração escura, dando nome a rocha. *Black shale* são finamente laminados formados a partir da decantação de partículas siliciclásticas finas e matéria orgânica em suspensão no ambiente redutor, o que favorece a formação de cristais de pirita disseminados seguindo as laminações. Contudo, nem todo folhelho negro é necessariamente rico em carbono orgânico (WIGNALL; HALLAM, 1992). Assim, como já foi colocado por Spears (1980), é possível folhelho cinza escuro apresentar maior teor de COT que um folhelho negro. Os *black shale* da Formação Pimenteiras na Bacia do Parnaíba registram valores de 0,19 a 0,85%, de carbono orgânico (GONZÁLEZA *et al.,* 2020). Já os folhelhos cinza-escuros denominados Laje Azul da Formação Irati no estado de Santa Catarina chegam a 5%. Dessa maneira, atualmente na literatura estrangeira especializada ao invés do uso simplificado do termo folhelho negro usa-se *organic-rich shale* que englobam ambos os conceitos supracitados.

As condições para a preservação de *organic-rich shale* depende de vários fatores como *input* orgânico, condições oxi-redox do ambiente, circulação da água, produtividade da matéria orgânica, ação microbiana e taxa de sedimentação (DEMAISON; MOORE, 1980; NICHOLS, 2009). Os principais fatores controladores da preservação da matéria orgânica

sedimentar são: i) a produção primária; ii) prevalência de condições anóxicas no meio; iii) elevadas taxas de sedimentação (LEE, 1992; SAGEMAN *et al.*, 2003). A alta produtividade orgânica tem a tendência de criar ambiente com baixa concentração de oxigênio, devido à destruição do material orgânico e conversão para CO_2, seguido pela produção de H_2S por bactérias redutoras de sulfato. A baixa concentração ou ausência de oxigênio livre reduz a taxa de consumo da matéria orgânica (TISSOT; WELTE, 1984). Em ambientes oxidantes altas taxas de sedimentação são cruciais para a preservação da matéria orgânica (RABOUILLE; GAILLARD, 1991; HAY, 1995). Altas taxas de *input* sedimentar eleva a taxa de soterramento do material orgânico.

Outro fator que tem se mostrado relevante é a distância percorrida durante a decantação. Profundidades rasas do ambiente deposicional reduz o *timing* de degradação da matéria orgânica. Mares epíricos são um bom exemplo. As condições transgressivas que predominaram durante o Devoniano Superior favoreceram incursões marinhas sob as regiões cratônicas costeiras do Gondwana, formando mares epicontinentais (ALMEIDA; CARNEIRO, 2004). Esses mares rasos deixaram depósitos de *black shales* nas bacias intracratônicas brasileiras do Amazonas (Formação Barrreirinha), Solimões (Formação Jandiatuba), Parnaíba (Formação Pimenteiras) e Paraná (Formação Ponta Grossa). Os depósitos supracitados compreendem as principais rochas geradoras de hidrocarbonetos das suas respectivas bacias. Na Bacia do Paraná os *organic-rich shale* permianos da Formação Irati compreendem depósitos ditos *oil shales*. Também foram formados em ambiente marinho epicontinental.

5 | FÓSSEIS MOLECULARES

Fósseis moleculares, também conhecidos como biomarcadores e marcadores biológicos, podem fornecer importantes informações sobre as condições ambientais reinantes durante a deposição e diagênese. Ambientes deposicionais são caracterizados por diferentes assembleias de organismos e consequentemente biomarcadores. *n*-Alcanos ímpares de cadeias curtas (C_{15} a C_{21}) são característicos de organismos marinhos e os de cadeias longas (C_{25} a C_{37}) características de plantas terrestres (LIBES, 2009). *Botryococcane* é um biomarcador formado a partir de *Botryococcus braunii*, uma alga típica de ambiente lacustrino. O 24-n-Propilcolestano é um marcador biológico típico de algas marinhas do Devoniano ao Recente (Ver tabela 1). Na ausência de amostras de rocha, biomarcadores presentes no petróleo podem fornecer informações da litologia da rocha fonte. Por exemplo, a ausência de diasteranos indica que o petróleo é de rocha pobre em argila, normalmente formada por carbonatos (PETERS *et al.,* 2005a).

A maturação térmica dificulta as interpretações paleoambientais. Rochas fontes imaturas são ideais para o estudo das condições deposicionais, devido a reduzida taxa de transformações das cadeias carbônicas. Dessa forma, conhecer o grau de maturação

térmica seja em estudo de caracterização do potencial gerador da rocha ou reconstrução paleoambiental é essencial. No estudo de rochas maturas, esse efeito precisa ser levando em consideração durante as interpretações paleoambientais. A determinação da maturidade térmica pode ser realizada com o auxílio de diagramas ternários das frações de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (PETERS *et al.,* 2005a). Rochas termicamente imaturas são ricas em compostos polares. O aumento da maturação promove o craqueamento térmico dos compostos e consequente formação de hidrocarbonetos saturados. Assim, o percentual desses compostos aumenta gradativamente com a evolução térmica em relação aos demais compostos.

Ambiente lacustrino apresentam normalmente uma grande variação espacial e temporal de salinidade, condições redox, profundidade, temperatura e *input* de matéria orgânica o que torna o estudo das rochas geradoras de lago, da ótica da geoquímica orgânica, um grande desafio. Nesse ambiente, estudos mostram que petróleo de rocha geradora depositada em águas salobras apresenta alta porcentagem de terpanos tricíclicos em comparação com hopanos, com predominância de 24-metil- e 24-etilcolestano (C_{28} e C_{29}) e algum colestano (C_{27}). Petróleo de rocha geradora depositada sob águas salinas apresentam alta porcentagem de gamacerano, já aquelas depositadas em água doce apresentam baixa concentração de esteranos em relação aos hopanos (PETERS *et al.,* 2005b).

Fósseis moleculares são os principais objetos de estudo da geoquímica orgânica, tornando-se uma ferramenta relativamente recente no estudo da origem, acumulação, migração, exploração de petróleo e no entendimento das condições paleoambientais. Os grupos de biomarcadores e não-marcadores mais utilizados na caracterização de rochas geradoras são os *n*-Alcanos, Isoprenóides acíclicos, terpanos (triclíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos), esteranos e hopanos, descrito a seguir.

BIOMARCADOR	**ORIGEM BIOLÓGICA**	**AMBIENTE SEDIMENTAR**
nC_{15}, nC_{17}, nC_{19}	Algas	Lacustre, Marinho
nC_{15}, nC_{17}, nC_{19}	G. prisca, ~Ordoviciano	Marinho tropical
nC_{27}, nC_{29}, nC_{31}	Plantas superiores	Terrígenos
nC_{23}–nC_{31} (ímpares)	Algas não marinhas	Lacustre
C_{12}–C_{24}	Bactérias	Lacustre, Marinho
2,6,10,15,19-pentametilicosano	*Archaea*	Anóxico, hipersalino
Botryococcane	Algas verdes, *Botryococcus*	Lacustre, Salobo

C_{25}–C_{34} alcanos macrocíclicos	Algas verdes, *Botryococcus*	Lacustre salobo
C_{15}–C_{23} alcanos ciclohexil (ímpares)	G. prisca, ~Ordoviciano	Marinho
β-Caroteno	Cianobactérias, algas	Árido, hipersalino
Filocladanos	Coníferas	Terrígeno
4*β*-Eudesmano	Plantas superiores	Terrígeno
C_{19}–C_{30} terpanos tricíclicos	*Tasmanites?*	Marinho, alta latitude
23,24-Dimetilcolestano	Dinoflagelados?, haptophyt	Marinho
C_{30} 24-*n*-propilcolestano	Algas chrysophyta	Marinho
4-Metilesterano	Algumas bactérias, dinoflagelado	Lacustre, marinho hipersalino
Diasterano	Algas, plantas superiores	Rochas marinhas ricas em argilominerais
25,28,30-trisnorhopano	Bactérias	Marinho anóxico
C_{35} 17*α*,21*β*(H)-hopano	Bactérias	Redutor a anóxico
18*α*-Oleanano	Plantas superiores (≥Cretáceo)	——
Gamacerano	Tetraimanol	Hipersalino

Tabela 1. Biomarcadores que em quantidade adequada tornam-se indicadores de ambientes deposicionais. Fonte: Peters *et al.* (2005b) e LIBES (2009).

5.1 Alcanos lineares

Alcanos lineares ou *n*-Alcanos são hidrocarbonetos saturados acíclicos (figura 2) de fórmula C_nH_{2n+2} também conhecido como *n*-parafinas. A série dos componentes homólogos das parafinas é obtida pelo aumento do número de carbonos na fórmula (PETERS *et al.,* 2005a). Apesar de ser aqui a classe dita não-biomarcador, por não está atrelada a um precursor específico, sua distribuição é um importante parâmetro utilizado para diferenciar paleoambientais. A análise dessa classe via CGMS é efetuada através do íon *m/z* 85. A matéria orgânica marinha algálica é comumente indicada pela abundância de *n*-alcanos de cadeias curtas, principalmente *n*-alcanos ímpares (C_{15} a C_{17}), particularmente C_{17} (PETERS *et al.,* 2005a). A matéria orgânica derivada de plantas superiores como folhas e ceras vegetais é caracterizada pela predominância de *n*-alcanos de cadeias longas (>22) e por uma forte predominância de *n*-alcanos ímpares, principalmente de *n*-C_{23} a *n*-$C_{35,}$ especialmente *n*-C_{27}, *n*-C_{29} e *n*-C_{31} (TISSOT; WELTE, 1984; GRICE; EISERBECK, 2014). A predominância de *n*-alcanos de números pares entre *n*-C_{14} a *n*-C_{22} é outro indicador de contribuição de

matéria orgânica originada de plantas terrestres (KUHN *et al.,* 2010). A contribuição de matéria orgânica de origem marinha e continental pode gerar uma distribuição bimodal dos *n*-alcanos (PETERS *et al.,* 2005a). Rochas geradoras de ambientes transicionais também podem apresentar uma bimodalidade com ocorrência de hidrocarbonetos saturados (*n*-alcanos) de baixa (C_{15} a C_{17}) e alta (C_{25} a C_{33}) massa molecular (EGLINTON; MURPHY, 2013).

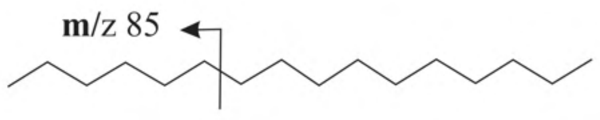


Figura 2. Estrutura do *n*-alcano $C_{16}H_{32}$ com o íon característico da classe.

Deve-se atentar para a maturação térmica que leva a redução dos compostos insaturados de alta massa molecular para formação de hidrocarbonetos saturados de baixo peso molecular, como esteranos e hopanos, ou compostos aromáticos (PETERS *et al.,* 2005a), o que ocasiona o aumento relativo dos *n*-alcanos de baixo peso molecular (C_{15} a C_{17}), comprometendo a interpretação da origem da matéria orgânica (TISSOT; WELTE, 1984).

5.2 Isoprenóides

Isoprenóides são alcanos saturados ramificados formados a partir da união de unidades de isopreno (C_5) e com grupos de metila a cada quatro átomos de carbono da cadeia principal. A unidade isopreno C_5 (figura X) é formada por cinco carbonos, sendo que a terminação próxima ao grupo metil é chamado de cabeça (*Head*) e a outra de calda (*Tail*). A união desses elementos forma isoprenóides regulares (*head-to-tail*), irregulares (*head-to-head* ou *tail-to-tail*). O pristano (C_{19}) e o fitano (C_{20}) são os isoprenóides mais abundantes em rochas sedimentares fontes de hidrocarbonetos e comumente usados para interpretações das condições paleoambientais.

Pristano e fitano são derivados principalmente do fitol formado a partir da cadeia lateral fitil da clorofila presente em organismos fototróficos. Sob condições redutoras ocorre a clivagem da cadeia lateral fitil, produzindo o fitol, o qual é reduzido para dihidrofitol e, posteriormente para fitano. Em condições oxidantes o fitol é oxidado a ácido fitênico e descarboxilado e reduzido a pristano (PETERS *et al.,* 2005b; LIBES, 2009). A relação entre pristano (Pr) e fitano (Ph) é um excelente indicador do paleoambientes deposicional. Variações nas condições de isoprenóides estão relacionadas às flutuações do potencial redox (Eh) no ambiente, dessa forma essa razão pode ser usada para diferenciar ambientes óxidos e anóxidos. Assim, razões Pr/Ph > 1 indicam ambientes oxidantes, altas razões Pr/Ph (>3) indica matéria orgânica oriunda de fontes terrestres depositadas sob condições

óxidas a subóxidas, já razões Pr/Ph <1 indica ambiente anóxico, quando são razões muito baixas (<0,8) pode indicar ambiente anóxico, comumente salino a hipersalino ou ambiente carbonático (KILLOPS; KILLOPS, 2005).

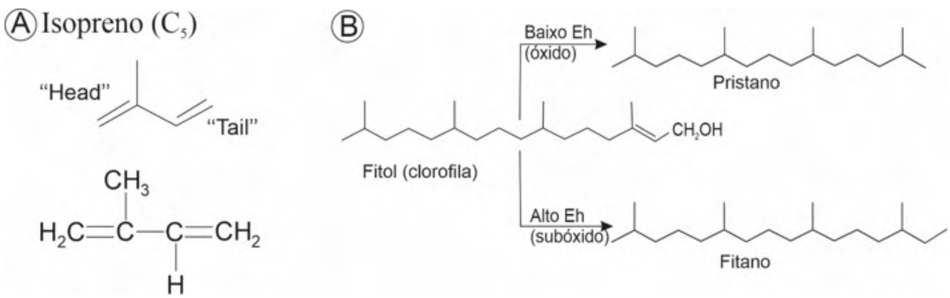


Figura 3. A) Unidade Isopreno. B) Processo de formação do pristano e fitano a partir do fitol derivad da cadeia lateral da clorofila. Fonte: Peters *et al.* (2005b).

5.3 Terpanos

Terpanos (*m/z* 191) é uma classe abrangente de biomarcadores cíclicos (figura 4) presente em rochas geradoras e no petróleo. Sua ampla ocorrência os tornou de grande importância na geoquímica orgânica, aplicados no estudo de maturação, idade geológica e origem da matéria orgânica. Muitos terpanos presentes em petróleo são originados da membrana lipídica de bactérias procariontes que formam várias séries homólogas com componentes acíclicos, bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos (PETERS *et al.*, 2005a). Os tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos são os terpanos mais comuns em óleo e sedimento, especialmente os pentacíclicos.

Os **terpanos tricíclicos** (C_{19} a C_{30}) tem sua origem principal atribuída ao isoprenóide C_{30} presente na membrana de organismos procariontes, estando presentes tanto em ambiente lacustre como marinho (NETO *et al.,* 1982; PETERS *et al.,* 2005b). A distinção do petróleo formado em ambiente marinho e lacustre geralmente pode ser feita usando a razão C_{26}/C_{25} de terpanos tricíclicos (PETERS *et al.,* 2005b). Os terpanos tricíclicos C_{28} e C_{29} são usados na correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora. Os quatro isómeros em C-13 e C-14 (*βα*, *αα*, *αβ* e *ββ*) ocorrem em rocha imatura com predominância de *βα* e *αα*, com o aumento da maturidade o isômero *βα* torna-se predominante (PETERS *et al.,* 2005b). **Terpanos tetracíclicos** (C_{24} a C_{27}) são provavelmente hopanos degradados como é proposto por Peters *et al.* (2005b) e Philp (1985). Este último autor sugeriu que a origem dos tetracíclicos está relacionada à degradação microbiana e termal dos hopanos, onde ocorre a abertura do anel E. Conforme Brassell *et al.* (1993) há uma predominância de terpanos tetracíclicos em ambiente continental como o lacustre e deltas, sugerindo precursores terrestres. A abundância de terpanos tetracíclicos C_{24} em petróleo podem indicar rochas geradora de ambiente deposicional carbonático ou evaporítico (PETERS *et al.,* 2005b).

Os **terpanos pentacíclicos** são os biomarcadores cíclicos mais estudados usados como indicadores da origem da matéria orgânica, ambiente deposicional, evolução térmica e nível de biodegradação (WAPLES; MACHIHARA, 1991; PETERS; MOLDOWAN, 1993). Eles estão presentes em organismos procariontes e plantas superiores e aparentemente ausentes em algas eucariontes (Peters *et al.* 2005b). Os pentacíclicos mais comuns são os hopanóides (hopanos) e os não hopanóides (gamacerano e oleanano). O gamacerano é provavelmente produto da diagênese do tetrahimanol (um álcool triterpanóide) presente em sedimentos marinhos desde o Proterozóico (KILLOPS; KILLOPS, 2005) e sua alta concentração é considerado um indicador de ambiente deposicional hipersalino com estratificação da coluna d’água (PETERS *et al.,* 2005a).

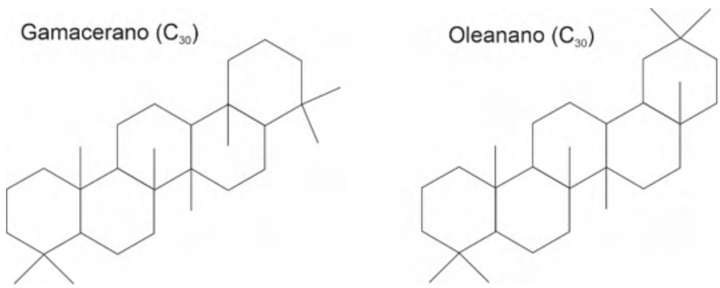


Figura 4. Estrutura do Gamacerano e Oleanano.

5.4 Hopanos

Hopanos são triterpanos pentacíclicos comuns em petróleo e rochas geradoras, formados a partir do bacteriopanotetrol (figura 5A), um composto presente na membrana celular de organismos procarióticos como bactérias e cianobactérias (GRICE; EISERBECK, 2014). Os hopanóides mais frequentemente analisados são C_{27} a C_{35} que formam uma série homóloga com as configurações 17α(H),21α(H)-, 17α(H),21β(H)-, 17β(H),21β(H)- e 17β(H),21α(H)-hopanos (Waples; Machihara 1991). A configuração biológica 17β(H),21β(H)-22R é mais instável termicamente (PETERS; MOLDOWAN, 1993). Assim, durante a diagênese os 17β(H),21β(H)-hopanos são convertidos em hopanos αβ e βα (PETERS; MOLDOWAN, 1993). Os isômeros C_{27} 17α(H)-22,29,30-Trisnorhopano (Tm) e o 18α(H)-22,29,30-Trisnorneohopano (Ts) são amplamente utilizados para caracterização da maturação térmica (figura 5B). Tm é menos estável o que promove sua redução em relação ao Ts durante a evolução térmica. Dessa forma a razão Ts/(Tm+Ts) pode ser usada para inferir o grau de maturação. Já a razão hopano C_{31}/C_{30} é um parâmetro muito útil para distinguir ambiente deposicional marinho e lacustre, principalmente associado a outros parâmetros como a razão C_{26}/C_{25} de terpanos tricíclicos (PETERS *et al.,* 2005).

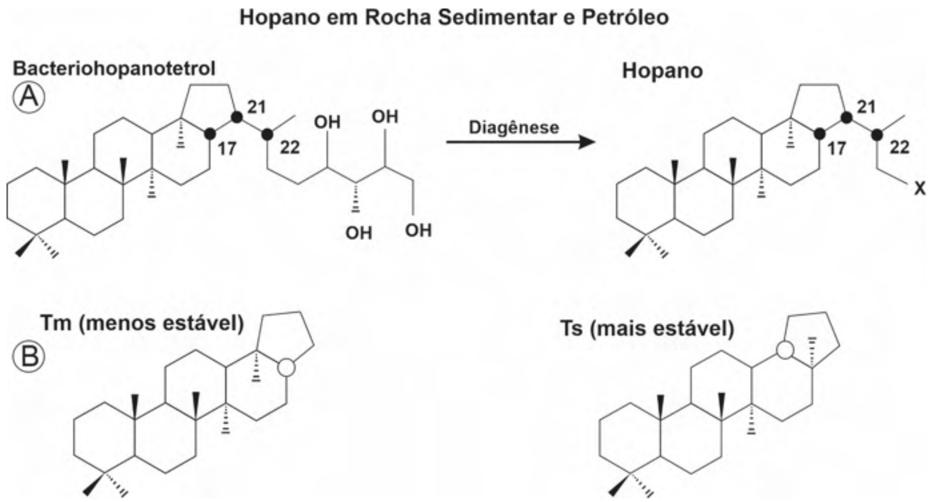


Figura 5. A) Hopano formado a partir do bacteriohopanotetrol presente na membrana lipídica de organismos procariontes. B) estrutura do 17α(H)-22, 29,30-Trisnorhopano (Tm) e o 18α(H)-22,29,30-Trisnorneohopano (Ts). (Fonte: Peters *et al.* (2005b).

5.5 Esteranos

Os esteranos (íon *m/z* 217) são hidrocarbonetos tetracíclicos saturados formados por seis unidades de isopreno. São o produto diagenético dos esteróis, encontrado nas membranas de organismos eucariontes, como algas e plantas superiores (WAPLES; MACHIHARA, 1991; GRICE; EISERBECK, 2014). A principal classe de esteranos presentes no petróleo são os Esteranos regulares (figura 6) – C_{27} (colestano), C_{28} (ergostano) e C_{29} (sitostano) presentes em variados organismos fotossintéticos (PETERS *et al.,* 2005b). A predominância de C_{27} está relacionada a material orgânico derivado de plâncton e zooplâncton, C_{28} a algas lacustres e C_{29} indica a contribuição de plantas superiores (Huang; Meinschein, 1979). A configuração 5α(H),14β(H),17β(H) ou simplesmente αββ, resultado de mudanças na estereoquímica em C-14 e C-17 dos esteróis, é um produto diagenético característico de ambiente hipersalino (WAPLES; MACHIHARA, 1991). A distribuição dos esteranos C_{27}, C_{28} e C_{29} em diagramas ternários pode ser usada para diferenciar ambientes deposicionais (marinho, lacustre, estuário, terrestre). Contudo, o principal uso da distribuição dos esteranos em diagramas ternários é para diferenciar tipos de petróleos das diferentes rochas fontes ou diferenciar as fácies orgânicas de uma mesma rocha geradora (HUANG; MEINSCHEIN, 1979; WAPLES; MACHIHARA, 1991).

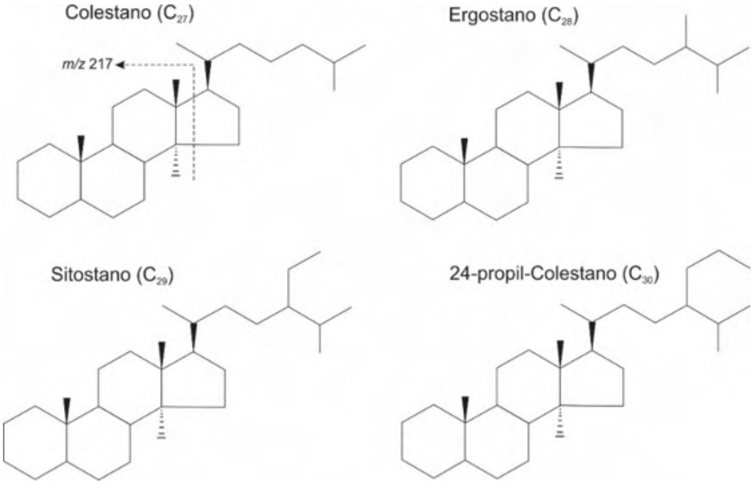


Figura 6. Estruturas dos esteranos de C_{27} a C_{30} com seus principais íons de fragmentação. Fonte: Waples e Machihara (1991).

6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ambientes deposicionais são marcados por particular assembleia de organismos, assim como condições físico-químicas. Por conseguinte, os depósitos sedimentares resultantes apresentarão biomarcadores e parâmetros moleculares característicos, devido a relativa resistência a oxidação, biodegradação e a outros processos atuantes durante a sedimentação. As principais classes de organismos produtores de matéria orgânica sedimentar são bactérias, algas e plantas superiores. Os marcadores moleculares por elas geradas, principalmente lipídicos, permitem identificar por exemplo ambiente marinho (predominância de C_{15} e C_{17}, esterano C_{27}, diasterano); sob condições hipersalinas (β-Caroteno, gamacerano); ambiente lacustre (*botryococcane*, esterano C_{28}); dominantemente anóxico (Pr/Ph <1, C_{35} $17\alpha,21\beta$(H)-hopano); ou óxido (Pr/Ph > 1), e; input sedimentar rico em matéria orgânica continental (predominância de *n*-C_{27}, *n*-C_{29} e *n*-C_{31}, esterano C_{29}, Filocladanos).

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará – PPGG-UFPA.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F.F.M; CARNEIRO, C. Del Ré. Inundações marinhas fanerozóicas no Brasil e recursos minerais associados. In: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro C.D.R., Brito Neves B.B (org.). **Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. Beca, p. 43-58.

BRASSELL, Simon C. Applications of biomarkers for delineating marine paleoclimatic fluctuations during the Pleistocene. In: **Organic Geochemistry**. Springer, Boston, MA, 1993. p. 699-738.

BRITO, Ailton S. et al. **Postglacial transgressive shales of Upper Devonian–Lower Carboniferous boundary of the Parnaíba Basin**. Journal of South American Earth Sciences, v. 101, p. 102621, 2020.

DEMAISON, G. J; MOORE, G. Tn. **Anoxic environments and oil source bed genesis**. AAPG Bulletin, v. 64, n. 8, p. 1179-1209, 1980.

DOW, W. G. **Kerogen studies and geological interpretations**. Journal of geochemical exploration, v. 7, p. 79-99, 1977.

DE SOUSA, Alek A.C. et al. **Aliphatic and aromatic biomarkers of the Devonian source rocks from the Western Parnaíba Basin Brazil**: Pimenteiras Formation. Journal of South American Earth Sciences, v. 99, p. 102493, 2020.

EGLINTON, Geoffrey; MURPHY, Mary Teresa Joseph (Ed.). **Organic geochemistry: methods and results.** Springer Science; Business Media, 2013.

GONZÁLEZ, Luis D. Caro; MENDONÇA FILHO, João Graciano; MASTALERZ, Maria. **Depositional environment and maturity of Devonian Pimenteira Formation in the São Luís Basin, Brazil**. International Journal of Coal Geology, v. 221, p. 103429, 2020.

GRICE, Kliti; EISERBECK, Christiane. The analysis and application of biomarkers. In: Falkowski P. and Freeman K. (2ª Ed.). **Treatise on geochemistry**. Elsevier Science, 2013. p. 47-78.

HAY, William W. Paleoceanography of marine organic-carbon-rich sediments. In: Huc A.Y. (eds.). **Paleogeography, Paleoclimate, and Source Rocks**, AAPG Studies in Geology, Oklahoma, U.S.A., The American Association of Petroleum Geologists, 1995. p. 21-62.

HUNT, John Meacham. (2ª ed.) **Petroleum geochemistry and geology**. Ed. Freeman, 743 p.1995.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to Organic Geochemistry**, 2nd edn (paperback). Blackwell Publishing company, 2005. 393 p.

Kuhn T.K., Krull E.S., Bowater A., Grice K., Gleixner G. 2010. **The occurrence of short chain n-alkanes with an even over odd predominance in higher plants and soils**. *Organic Geochemistry* 41: 88-95

LEE, Cindy. **Controls on organic carbon preservation**: The use of stratified water bodies to compare intrinsic rates of decomposition in oxic and anoxic systems. Geochimica e Cosmochimica Acta, v. 56, n. 8, p. 3323-3335, 1992.

LIBES, Susan. (2ª ed.) **Introduction to marine biogeochemistry**. Academic Press, 2009. Academic Press, Elsevier, 893 p.

NETO, F.R. Aquino; RESTLE A.; CONNAN, J.; ALBRECHT P.; Ourisson G. **Novel tricyclic terpanes (C19, C20) in sediments and petroleums**. Tetrahedron Letters, v. 23, n. 19, p. 2027-2030, 1982.

NICHOLS, Gary. **Sedimentology and stratigraphy**. John Wiley; Sons, 2009.

PETERS, Kenneth E.; CASSA, Mary Rose. Applied source rock geochemistry. In: Magoon L. B., and Dow W.G. (eds.) **The Petroleum System – From Source to Trap.** American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, 1994. p. 93–117.

PETERS, Kenneth E.; WALTERS, Clifford C.; MOLDOWAN, J. Michael. (2nd ed.). **The biomarker guide**: Volume 1, Biomarkers and isotopes in the environment and human history. Cambridge university press, 2005a.

____.____. Volume 1, Biomarkers and isotopes in the environment and human history. Cambridge university press, 2005b.

Peters Kenneth E.; Moldowan J. Michael. (eds.). **The biomarker guide**: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ 1993.

PHILP, R. P. **Fossil fuel biomarkers**. Applications and spectra. Elsevier Science publisher B. 1985.

RABOUILLE, Christophe; GAILLARD, Jean-François. **Towards the EDGE**: Early diagenetic global explanation. A model depicting the early diagenesis of organic matter, O2, NO3, Mn, and PO4. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 55, n. 9, p. 2511-2525, 1991.

RHOADS, Donald C.; MORSE, John W. **Evolutionary and ecologic significance of oxyge -deficient marine basins**. Lethaia, v. 4, n. 4, p. 413-428, 1971.

SAGEMAN, Bradley B.; MURPHY, Adam E.; Werne, Josef P.; VER STRAETE, charles A.; HOLLANDER, David J.; LYONS, Timothy W. **A tale of shales**: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle–Upper Devonian, Appalachian basin. Chemical Geology, v. 195, n. 1-4, p. 229-273, 2003.

SEIFERT, Wolfgang K.; MOLDOWAN, J. Michael. **The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils**. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 43, n. 1, p. 111-126, 1979.

SPEARS, D. A. Towards a classification of shales. **Journal of the Geological Society**, v. 137, n. 2, p. 125-129, 1980.

TISSOT, Bernard P.; WELTE, Dietrich H. (2ºEd.). **Petroleum formation and occurrence.** Berlin, Springer-Verlag, p. 699, 1984.

TUCKER, Maurice E. (3ºEd.). **Sedimentary petrology**: an introduction to the origin of sedimentary rocks. London: Blackwell Scientific Publications. 252 p. 2001

TYSON, R. V. **Sedimentary organic matter**: organic facies and palynofacies. London, Chapman; Hall, 615 p. 1995.

WAPLES, Douglas Wendle; Machiara Tsutomu. **Biomarkers for geologists**- A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin,* Methods in Exploration, n.9, Oklahoma, Tulsa, 1991.

WIGNALL, Paul B.; HALLAM, A. **Anoxia as a cause of the Permian/Triassic mass extinction**: facies evidence from northern Italy and the western United States. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 93, n. 1-2, p. 21-46, 1992.

SOBRE O ORGANIZADOR

SIDNEY GONÇALO DE LIMA - Possui graduação em Química pela Universidade Federal do Piauí (UFPI, 1997), Mestrado em Química pela Universidade Federal do Ceará (UFC, 2000) e Doutorado em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP, 2005). Atualmente é Professor Associado IV da UFPI, ministrando disciplinas relacionadas a Química Orgânica para graduação e Pós-Graduação em Química. Tem experiência na área de Química Orgânica (produtos naturais - extração, isolamento e identificação de constituintes fixos e voláteis de plantas) e em Geoquímica Orgânica. Nesta última, tem-se dedicado a síntese e Identificaç o de biomacardores em petróleos de Bacias Sedimentares brasileiras (Onshore e Offshore), a análise de petróleo de diferentes reservatórios situados a profundidades e características geológicas distintas com o objetivo de identificar a composição química de biomarcadores neutros e ácidos bem como analisar sua variabilidade em função da biodegradação e outros fatores geológicos. Atualmente coordena o Laboratório de Geoquímica Orgânica da UFPI e desenvolve um Projeto P&D em parceria com a Petrobras, com objetivo de estudar os biomarcadores neutros e ácidos obtidos a partir de extratos de rochas geradoras, óleos por meio de técnicas cromatográficas e espectroscópicas, a fim de se estabelecer correlações geoquímicas, caracterizar o paleoambiente deposicional e grau de evolução térmica. Tem publicado livros, capítulos de livros e vários artigos em revistas nacionais e internacionais.

ÍNDICE REMISSIVO

A

B

C

D

E

F

Fósseis Moleculares e Aplicações em

GEOQUÍMICA ORGÂNICA

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br

@atenaeditora

www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Atena Editora

Ano 2021

Fósseis Moleculares e Aplicações em

GEOQUÍMICA ORGÂNICA

www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br
@atenaeditora
www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Atena Editora

Ano 2021